

DERWENT-ACC-NO: 1996-041221

DERWENT-WEEK: 200227

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Positive presensitised lithographic printing plate with good development latitude - based on polymer or copolymer of opt. substd acrylic ester contg. di- or trihydroxy-benzoyl-oxo-alkyl gp.

INVENTOR: AKIYAMA, K; KATO, K; KAWAMURA, K; KAWAMURA, Y; KOBAYASHI, F; TAKITA, S

PATENT-ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD[FUJF]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0123895 (June 6, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 19520625 A1	December 21, 1995	N/A	039	G03F 007/023
JP 3272150 B2	April 8, 2002	N/A	027	G03F 007/022
JP 07333839 A	December 22, 1995	N/A	027	G03F 007/022

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 19520625 A1	N/A	1995DE-1020625	June 6, 1995
JP 3272150 B2	N/A	1994JP-0123895	June 6, 1994
JP 3272150 B2	Previous Publ.	JP 7333839	N/A
JP 07333839 A	N/A	1994JP-0123895	June 6, 1994

INT-CL (IPC): C08L033/14, G03F007/00, G03F007/022, G03F007/023

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19520625 A

BASIC-ABSTRACT:

Presensitised lithographic printing plate comprises a substrate and a photocopying compsn. contg. a high mol. cpd. or copolymer contg. unit(s) of formula (I), which is soluble in and hence removed by aq. alkaline soln. in the exposed areas and accepts printing ink in the remaining unexposed areas: X = opt. substd. alkylene, -CH₂CH₂O-CO-CH=CH-CO-OCH₂CH₂-, -CH₂CH₂O-CO-Phe-CO-OCH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NH-CO-OCH₂CH₂- or -CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-, R₁ = H, halogen or alkyl, R₂, R₃ = H, halogen, an opt. substd. alkyl or aromatic gp., -OR₄, -CO-OR₅, -CONHR₆, -COR₇ or -CN, or R₂ + R₃ = a ring, R₄, R₅, R₆, R₇ = an alkyl or aromatic gp.; n = 2 or 3; and Phe = phenylene.

ADVANTAGE - The plate can be developed at relatively low pH and gives an excellent positive image with little change due to variation in the development conditions. The copying and printing properties are excellent.

① BUNDESPUBLIK
DEUTSCHLAND
② Offenlegungsschrift
DE 195 20 625 A 1



DEUTSCHES
PATENTAMT

③ Adresszeichen: 195 20 625 A
④ Anmeldetag: 8. 6. 95
⑤ Offenlegungstag: 21. 12. 95

⑥ Int. Cl.⁸:
G 03 F 7/023
C 08 L 33/14
/ G 03 F 7/32, C 08 F
25/33, 20/50, C 07 D
621/00

DE 195 20 625 A 1

⑦ Unionapril: ⑧ ⑨ ⑩
06.06.94 JP P 8-13593

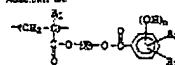
⑪ Anmelder:
Fuji Photo Film Co. Ltd., Minami-saigara,
Kanagawa, JP

⑫ Vertreter:
Grünacher, Kinkeldey, Bockmair & Schwenkhausner,
Anwaltskanzlei, 80630 München

⑬ Erfinder:
Takita, Satoshi, Shizuoka, JP; Kawamura, Koichi,
Shizuoka, JP; Akiyama, Keiji, Shizuoka, JP;
Kawamura, Yoshitsugu, Shizuoka, JP; Kobayashi,
Fumikazu, Shizuoka, JP; Kato, Kunitaka, Shizuoka,
JP

⑭ Lichtempfindliche lithographische Druckplatte und lichtempfindliche Zusammensetzung

⑮ Die Erfindung betrifft eine lichtempfindliche lithographische Druckplatte mit einem Träger, auf den eine lichtempfindliche Zusammensetzung aufgebracht ist, die eine hochmolekulare Verbindung mit einer Partikelstruktur der nachstehend angegebenen Formel (I) enthält, bei der ein belichteter Absorber der lichtempfindlichen Zusammensetzung in einer vollständigen Abtätigung gelöst und damit entfernt wird und ein zurückbleibender unlöslicher Abschnitt der lichtempfindlichen Zusammensetzung ein Druckfarbe aufnehmendes Abschnitte ist.



(I)

DE 195 20 625 A 1

Die folgenden Angaben sind das vom Anmelder eingereichte Unterlagen entnommen
BUNDESDRUCKEREI 10 89 503 081/897

28/91

Details Text Image HTML FULL

Details Text Image HTML Full

**19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES
PATENTAMT

Offnungsschrift
DE 195 20 625 A 1

(51) Int. Cl.⁶:
G 03 F 7/023
C 08 L 33/14
// G03F 7/32, C08F
20/30, 20/36, C07D
521/00

DE 195 20 625 A1

(21) Aktenzeich n: 195 20 625.8
 (22) Anmeldetag: 6. 6. 95
 (43) Offenlegungstag: 21. 12. 95

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
06.06.94 JP P 6-123895

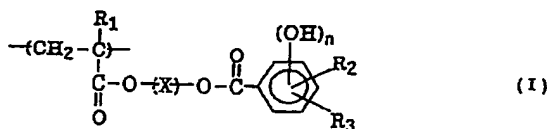
71) Anmelder:
Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-ashigara,
Kanagawa, JP

74 Vertreter:
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,
Anwaltssozietät, 80538 München

(72) Erfinder:
Takita, Satoshi, Shizuoka, JP; Kawamura, Koichi,
Shizuoka, JP; Akiyama, Keiji, Shizuoka, JP;
Kawamura, Yoshitaka, Shizuoka, JP; Kobayashi,
Fumikazu, Shizuoka, JP; Kato, Kunimasa, Shizuoka,
JP

54) Lichtempfindliche lithographische Druckplatte und lichtempfindliche Zusammensetzung

(57) Die Erfindung betrifft eine lichtempfindliche lithographische Druckplatte mit einem Träger, auf den eine lichtempfindliche Zusammensetzung aufgebracht ist, die eine hochmolekulare Verbindung mit einer Partialstruktur der nachstehend angegebenen Formel (I) enthält, bei der ein belichteter Abschnitt der lichtempfindlichen Zusammensetzung in einer wäßrigen Alkalilösung gelöst und damit entfernt wird und ein zurückbleibender unbelichteter Abschnitt der lichtempfindlichen Zusammensetzung ein Druckfarbe aufnehmender Abschnitt ist.



DE 195 20 625 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 95 508 051/537

39/31

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine lichtempfindliche lithographische Druckplatte vom positiven Typ und eine lichtempfindliche Zusammensetzung.

- 5 Eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die eine o-Naphthochinondiazid-Verbindung und in Novolakphenolharz enthält, wird industriell verwendet als ausgezeichnete lichtempfindliche Zusammensetzung bei der Herstellung einer lithographischen Druckplatte oder eines Photoresistmaterials.

- Eine lichtempfindliche Zusammensetzung, in der ein konventionelles Phenolharz verwendet wird, muß jedoch normalerweise mit einer wäßrigen alkalischen Lösung mit einem hohen pH-Wert von 13 oder mehr entwickelt werden. Ein solcher Entwickler mit einem hohen pH-Wert ist vom Standpunkt der Sicherheit bei der Handhabung und bei der Beseitigung des verbrauchten Entwicklers aus betrachtet, keineswegs erwünscht. Um die Mängel der konventionellen Phenolharze zu beseitigen, ist in JP-B-1-53451 (der hier verwendete Ausdruck "JP-B" steht für eine "geprüfte japanische Patentpublikation") die Verwendung einer hochmolekularen Verbindung, die durch Polymerisation von Monomeren von Acrylsäurederivaten erhalten wird, als Bindemittel beschrieben. In JP-A-3-68946 (der hier verwendete Ausdruck "JP-A" steht für eine "ungeprüfte publizierte japanische Patentanmeldung") ist die Verwendung einer hochmolekularen Verbindung, die durch Polymerisation von Monomeren von N-Phenylacrylamidderivaten, die eine Carbonsäuregruppe aufweisen, erhalten wird, als Bindemittel in einer lichtempfindlichen lithographischen Druckplatte, die keine Anfeuchtungslösung benötigt, beschrieben.

- 20 In JP-A-50-55406 ist die Verwendung einer hochmolekularen Verbindung, die durch Polymerisation von Monomeren von Acrylamidderivaten, die eine phenolische Hydroxylgruppe enthalten, erhalten wird, als Bindemittel beschrieben. In JP-A-51-36129 ist die Verwendung einer hochmolekularen Verbindung, die durch Polymerisation von Monomeren von (Hydroxyphenyl)acrylat-Derivaten erhalten wird, als Bindemittel beschrieben. In dem westdeutschen Patent 35 28 390 ist die Verwendung einer hochmolekularen Verbindung, die durch Polymerisation von Monomeren von Polyhydroxyphenylacrylat-Derivaten erhalten wird, als Bindemittel beschrieben. In dem westdeutschen Patent 35 28 929 ist eine hochmolekulare Verbindung beschrieben, die erhalten wird durch Polymerisation von Monomeren von Acrylderivaten, die eine Monohydroxyphenylgruppe und eine verbindende Alkylengruppe enthalten.

- Diese Bindemittel können mit einer wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert von 12,5 oder weniger entwickelt werden. Diese Verfahren sind jedoch nachteilig insofern, als beim Entwickeln das positive Bild vollständig aufgelöst wird oder ein sehr weiches Bild gebildet wird. Diese Verfahren sind auch nachteilig insofern, als die lichtempfindliche Zusammensetzung eine große Veränderung der Bilderzeugungseigenschaften aufweist, selbst bei nur geringer Änderung der Entwicklungsbedingungen.

- In dem US-Patent 4 724 195 ist außerdem die Verwendung einer hochmolekularen Verbindung, die erhalten wird durch Copolymerisation von Monomeren von Acrylderivaten, die eine phenolische Hydroxylgruppe enthalten, und Monomeren, die ein Fluoratom enthalten, als Bindemittel in einer lithographischen Druckplatte, die keine Befeuchtungslösung erfordert, beschrieben.

- Diese Verfahren sind jedoch nachteilig insofern, als die Druckfarbenhaftungseigenschaften (nachstehend als "(An)Färbungseigenschaften" bezeichnet) der Abschnitte, in denen die Bildteile, d. h. die lichtempfindlichen Schichten, verbleiben, beim Drucken schlechter sind, obgleich das Bindemittel die Entwicklung mit einer wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert von 12,5 oder weniger ermöglicht.

- Außerdem ist in JP-A-63-226641 und in der japanischen Patentanmeldung Nr. 5-170484 die Verwendung einer hochmolekularen Verbindung, die erhalten wird durch Polymerisation von Monomeren von N-Sulfonyl(meth)acrylamidderivaten oder Sulfonimidderivaten, als Bindemittel beschrieben. In den japanischen Patentanmeldungen Nr. 5-183022 und 5-183023 sind Bindemittel beschrieben, die durch Polymerisation von Monomeren von N-Phenylacrylamidderivaten, die eine Carboxylgruppe in der ortho-Position aufweisen, erhalten werden. Diese Bindemittel können mit einer wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert von 12,5 oder weniger entwickelt werden, die erhaltene lichtempfindliche Zusammensetzung weist eine geringe Veränderung der Bilderzeugungseigenschaften bei Änderung der Entwicklungsbedingungen auf und es können positive Bilder mit ausgezeichneten Anfärbungseigenschaften erhalten werden. Diese Verfahren sind jedoch insofern nachteilig, als die Differenz der optischen Dichten zwischen den belichteten Abschnitten und den unbelichteten Abschnitten (nachstehend als "Auskopierung" bezeichnet) gering ist und insofern, als dann, wenn eine Wärmebehandlung nach der Entwicklung durchgeführt wird (nachstehend als "Einbrenn-Behandlung" bezeichnet) die Druckeigenschaften (Druck-Lebensdauer) unzureichend sind.

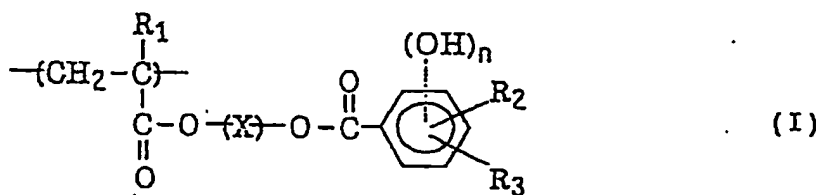
- 55 Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine lichtempfindliche lithographische Druckplatte bereitzustellen, die mit einer wäßrigen alkalischen Lösung mit einem verhältnismäßig niedrigen pH-Wert entwickelt werden kann, ein ausgezeichnetes positives Bild mit einer geringen Änderung der Bilderzeugungseigenschaften in Abhängigkeit von der Änderung der Entwicklungsbedingungen ergibt, ausgezeichnete Auskopiereigenschaften und ausgezeichnete Druckeigenschaften (Druck-Lebensdauer) nach der Einbrennbehandlung aufweist.

- 60 Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, eine lichtempfindliche Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, aus der die vorstehend beschriebene lichtempfindliche lithographische Druckplatte hergestellt werden kann.

Diese und weitere Ziele der vorliegenden Erfindung können erreicht werden durch

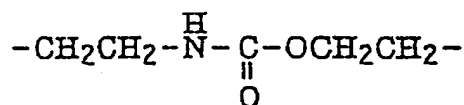
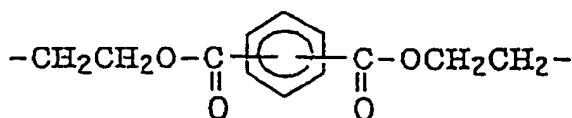
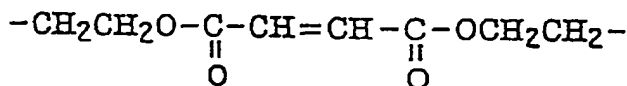
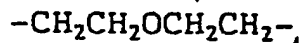
- 65 1) eine lichtempfindliche lithographische Druckplatte, die umfaßt einen Träger, auf den eine lichtempfindliche Zusammensetzung aufgebracht ist, die eine hochmolekulare Verbindung (Polymer) mit einer Partialstruktur der nachstehend angegebenen Formel (I) enthält, wobei in belichteter Abschnitt der lichtempfindlichen Zusammensetzung mit einer wäßrigen Alkalilösung aufgelöst und entfernt wird und ein zurückbleibendes positives Bild gebildet wird.

bender unbelichteter Abschnitt aus der lichtempfindlichen Zusammensetzung ein Druckfarben-aufnehmen-der Abschnitt ist:

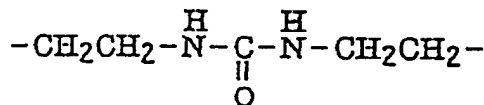


worin bedeuten:

X eine Alkylengruppe, eine substituierte Alkylengruppe,



oder

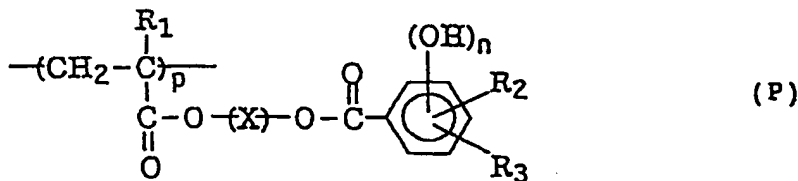


R₁ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe;

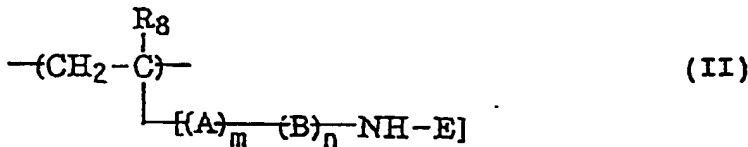
R₂ und R₃ jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine aromatische Gruppe, eine substituierte aromatische Gruppe, -OR₄, -CO-OR₅, -CONHR₆, -COR₇ oder -CN, worin R₄, R₅, R₆ und R₇ jeweils unabhängig voneinander stehen für eine Alkylgruppe oder eine aromatische Gruppe oder R₂ und R₃ miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes; und n die Zahl 2 oder 3.

Außerdem werden diese und weitere Ziele der vorliegenden Erfindung erreicht durch

- 2) eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die eine hochmolekulare Verbindung (Polymer) mit einer wiederkehrenden Einheit, dargestellt durch die folgende Formel (P), enthält; oder durch
- 3) eine lichtempfindliche Zusammensetzung, die ein Copolymer mit einer Partialstruktur, dargestellt durch die vorstehend angegebene Formel (I), und mindestens einer Partialstruktur, ausgewählt aus den folgenden Formeln (II), (III), (IV) und (V), als hochmolekulare Verbindung (Polymer) enthält:



worin X, R₁ bis R₃ (einschließlich R₄ bis R₇) und n die gleichen Bedeutungen haben, wie sie oben für die Formel (I) jeweils angegeben worden sind, und p für eine ganze Zahl von 1 oder mehr steht;



worin bedeuten:

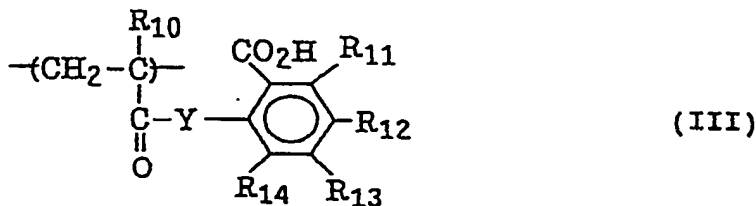
R₈ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe (vorzugsweise eine solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen);

A eine Phenylengruppe oder eine substituierte Phenylengruppe;

B ---CO--- oder $\text{---SO}_2\text{---}$;

E ---CO---R_9 oder $\text{---SO}_2\text{---R}_9$, worin R₉ für eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine aromatische Gruppe oder eine substituierte aromatische Gruppe steht; und

m und n jeweils unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1, mit der Maßgabe, daß dann, wenn einer der Indices m und n bedeutet, der andere nicht 0 ist;



worin bedeuten:

R₁₀ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe;

Y ein Sauerstoffatom, ---NH--- oder $\text{---N(R}_{15}\text{)---}$, worin R₁₅ für eine Alkylgruppe steht;

R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine substituierte Arylgruppe, ---OR_{16} , ---OCO---R_{17} , ---NHCO---R_{18} , ---NHCONHR_{19} , ---OCONH---R_{20} , ---COOR_{21} , ---CONHR_{22} , ---COR_{23} , $\text{---CONR}_{24}\text{R}_{25}$, ---CN oder ---CHO , worin R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄ und R₂₅ jeweils unabhängig voneinander für eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe stehen oder worin zwei der Reste R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ eine andere Gruppe als ein Wasserstoffatom ist;



worin bedeuten:

R₂₆ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe;

R₂₇ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine aromatische Gruppe, eine substituierte aromatische Gruppe oder eine Arylgruppe; und

Z ein Sauerstoffatom oder ---NH--- ;



w rin bedeuten:

R₂₈ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe; und

R₂₉ eine aromatische Gruppe, —CN oder —CHO.

In der Formel (I) bedeutet R₁ vorzugsweise ein Wasserstoffatom, ein Chloratom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe.

X bedeutet vorzugsweise eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Zu bevorzugten Beispielen für die Substituenten der substituierten Alkylengruppe, die durch X dargestellt wird, gehören eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Acyloxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen.

R₂ und R₃ bedeuten jeweils vorzugsweise ein Wasserstoffatom, ein Chloratom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe, —OR₄, —COOR₅, —CONHR₆, —COR₇ oder —CN; und R₄, R₅, R₆ und R₇ bedeuten vorzugsweise jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe; R₂ und R₃ bedeuten besonders bevorzugt jeweils ein Wasserstoffatom, ein Chloratom, eine Methylgruppe oder eine Methoxygruppe.

In der Formel (II) bedeutet R₈ vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe.

A bedeutet vorzugsweise eine Phenylengruppe oder ist nicht vorhanden (d. h. m = 0).

Zu bevorzugten Beispielen für die durch R₉ dargestellte Alkylgruppe gehören eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl und Cyclohexyl. Zu bevorzugten Beispielen für die durch R₉ dargestellte substituierte Alkylgruppe gehören die obengenannten Alkylgruppen, die substituiert sind durch einen Substituenten, beispielsweise ein Halogenatom (wie Chlor, Brom), eine Arylgruppe (wie Phenyl), eine Amidogruppe (wie Acetamido), eine Alkoxygruppe (wie Methoxy, Butoxy) und eine Alkoxy-carbonylgruppe (wie Ethoxycarbonyl). Zu bevorzugten Beispielen für die durch R₉ dargestellte aromatische Gruppe gehören eine Arylgruppe (eine carbocyclische aromatische Gruppe), wie Phenyl, Naphthyl und Anthranyl, und eine heterocyclische aromatische Gruppe, wie Benzofuryl. Zu bevorzugten Beispielen für die Substituenten der durch R₉ dargestellten substituierten aromatischen Gruppe gehören ein Halogenatom (z. B. Chlor, Brom), eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (z. B. Methyl, Ethyl, Butyl), eine Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (z. B. Methoxy, Butoxy), eine Amidogruppe (z. B. Acetamido) und eine Arylgruppe (z. B. Phenyl).

In der Formel (III) gehören zu bevorzugten Beispielen für das durch R₁₀ dargestellte Halogenatom ein Chloratom oder ein Bromatom.

Zu bevorzugten Beispielen für die durch R₁₀ dargestellte Alkylgruppe gehören eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

In bezug auf R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ ist die Alkylgruppe vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 20, besonders bevorzugt mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. Die aromatische Gruppe ist vorzugsweise eine aromatische Gruppe mit 6 bis 20, besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl und Naphthyl. Zu Beispielen für die Substituenten der substituierten Alkyl- und Arylgruppen gehören eine aromatische Gruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine Acyloxygruppe, eine Formylgruppe und eine Aryloxygruppe. Außerdem gehören zu Beispielen für die Substituenten der substituierten aromatischen Gruppe zusätzlich zu den obengenannten Substituenten eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Zwei der Reste R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ können jeweils miteinander kombiniert sein unter Bildung eines Ringes. Der durch zwei der Reste R₁₁ bis R₁₄ gebildete Ring ist vorzugsweise ein 5- bis 7gliedriger Ring und zu Beispielen dafür gehören ein aliphatischer Ring mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen, z. B. Cyclopentan und Cyclohexan; ein aromatischer Ring mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen, z. B. Benzol und Naphthalin; und ein heterocyclischer Ring mit 1 bis 4 Heteroatomen, z. B. Pyridin, Furan, Pyrrol und Indol.

R₁₅ bedeutet vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

R₁₆ bis R₂₅ bedeuten jeweils eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe. Die Alkylgruppe enthält vorzugsweise 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatome. Die Arylgruppe enthält vorzugsweise 6 bis 20, besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatome, z. B. Phenyl und Naphthyl. Zu Beispielen für die Substituenten der substituierten Alkyl- und Arylgruppen gehören eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom, eine Alkoxy-carbonylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Acyloxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und eine Formylgruppe. Außerdem gehören zu Beispielen für die Substituenten der substituierten aromatischen Gruppe eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen zusätzlich zu den obengenannten Substituenten.

In der Formel (III) bedeutet R₁₀ vorzugsweise ein Wasserstoffatom m oder ein Methylgruppe. Y bedeutet vorzugsweise —NH—; R₁₁ bis R₁₄ bedeutet vorzugsweise jeweils ein Halogenatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkylgruppe mit insgesamt 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, substituiert durch ein Halogen-

atom, eine Arylgruppe oder eine Alkoxygruppe, $-\text{OR}_{16}$, $-\text{OCOR}_{17}$, $-\text{OCONHR}_{20}$, worin R_{16} , R_{17} und R_{20} vorzugsweise jeweils stehen für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe mit insgesamt 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, substituiert durch ein Halogenatom, eine Arylgruppe oder eine Alkoxygruppe, oder eine substituierte Arylgruppe mit insgesamt 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, substituiert durch ein Halogenatom, eine Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe. Außerdem ist es auch bevorzugt, daß zwei der Reste R_{11} bis R_{14} miteinander kombiniert sind unter Bildung eines Ringes und zu b bevorzugten Beispielen für den Ring gehören Naphthalin, Tetralin, Inden, Indanon, Tetralin, Benzofuran und Indol, aufgezählt in Form eines Ringes, der mit einer Arylgruppe kondensiert ist, die durch eine Carboxylgruppe substituiert ist.

In der Formel (IV) bedeutet R_{26} vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe.

R_{27} bedeutet vorzugsweise ein Wasserstoffatom, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, oder eine Alkylgruppe mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen. Zu Beispielen für die Substituenten der substituierten Alkyl- und aromatischen Gruppen gehören eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe (vorzugsweise eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen), eine Phenoxygruppe, ein Chloratom, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ und eine Epoxygruppe.

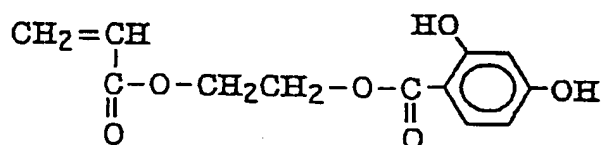
In der Formel (V) bedeutet R_{28} vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe. R_{29} bedeutet vorzugsweise eine Phenylgruppe oder $-\text{CN}$.

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung enthält vorzugsweise ein Copolymer mit einer Partialstruktur, dargestellt durch die Formel (I), mit einer Partialstruktur, dargestellt durch die Formel (II) und mindestens einer Partialstruktur, ausgewählt aus den Formeln (III), (IV) und (V), als eine hochmolekulare Verbindung.

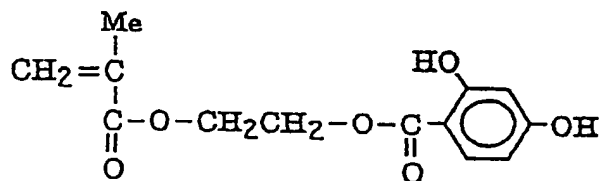
Spezifische Beispiele für das Monomer, das eine Partialstruktur, dargestellt durch die Formeln (I) bis (V), gemäß der vorliegenden Erfindung ergibt, werden nachstehend aufgezählt, die vorliegende Erfindung ist darauf jedoch nicht beschränkt.

(Spezifische Beispiele für das Monomer, das eine Partialstruktur der Formel (I) ergibt)

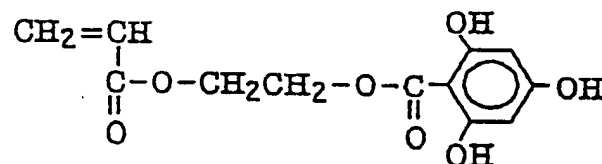
1.



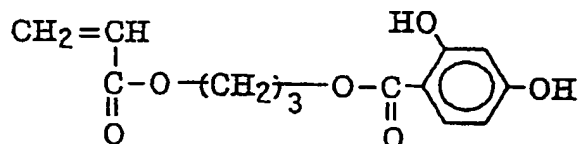
2.



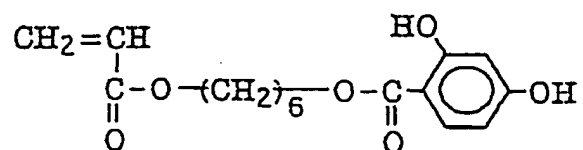
3.



4.

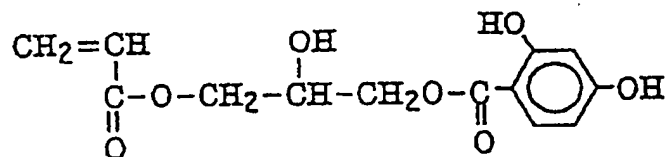


5.



5

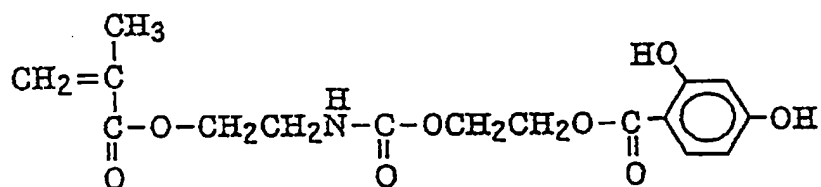
6.



10

15

7.



20

25

(Spezifische Beispiele für das Monomer, das eine Partialstruktur der Formel (II) ergibt)

30

35

40

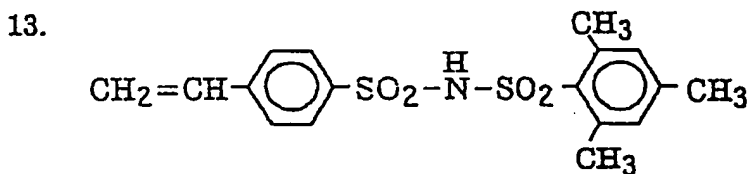
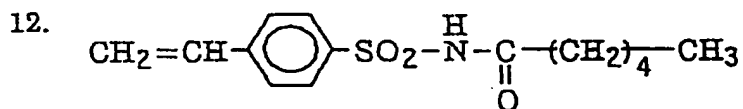
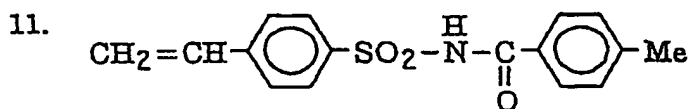
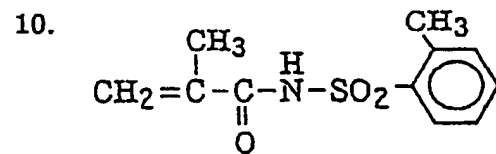
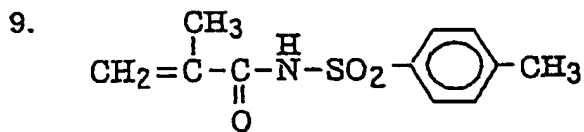
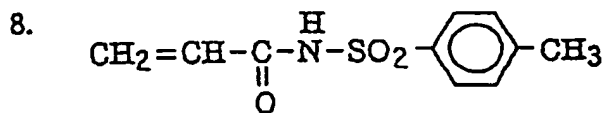
45

50

55

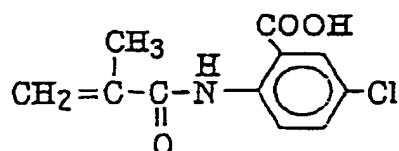
60

65



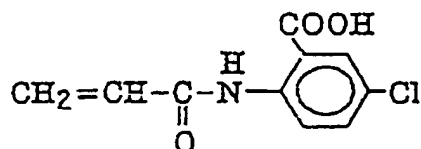
(Spezifische Beispiele für das Monomer, das eine Partialstruktur der Formel (III) ergibt)

14.



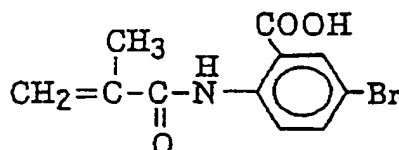
5

15.



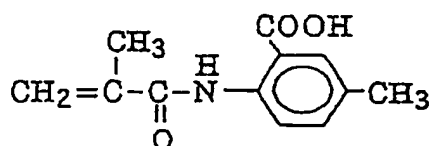
10

16.



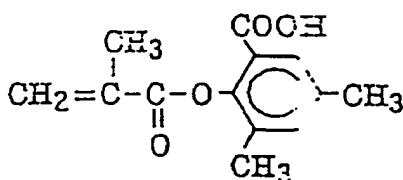
15

17.



20

18.



25

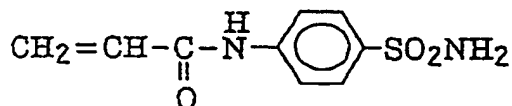
30

Zu spezifischen Beispielen für das Monomer, das eine Partialstruktur der Formel (IV) ergibt, gehören Acrylsäure oder ihre Ester (z. B. Acrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Isobutylacrylat, n-Butylacrylat, Hexylacrylat, Octylacrylat, Benzylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Cyanoethylacrylat, Glycidylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat); Methacrylsäure und ihre Ester (z. B. Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Tridecylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Allylmethacrylat); Acrylamide (z. B. Acrylamid, N-Methylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-Phenylacrylamid, N-Benzylacrylamid, der folgenden Formel 19);

40

45

19.

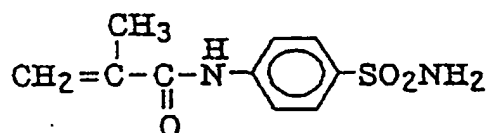


50

und Methacrylamide (z. B. Methacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-Isopropylmethacrylamid, N-t-Butylmethacrylamid, N-n-Octylmethacrylamid, N-(2-Ethylhexyl)methacrylamid, N-(2-Hydroxypropyl)methacrylamid, N-Benzylmethacrylamid der folgenden Formel 20)

55

20.

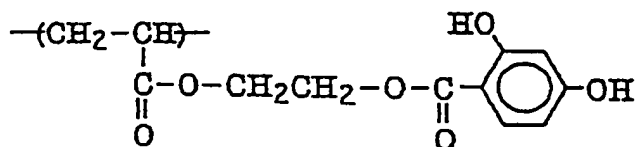


60

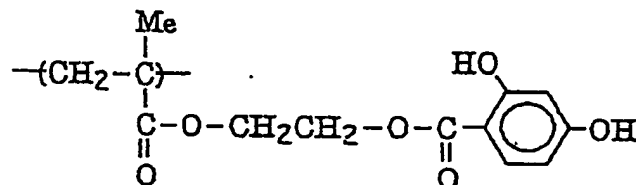
Zu spezifischen Beispielen für das Monomer, das ein Partialstruktur der Formel (V) ergibt, gehören Acrylnitril, Acrolein und Styrol.

Spezifische Beispiele für die hochmolekulare Verbindung für die erfindungsgemäße Verwendung sind nachstehend angegeben. Das Zusammensetzungsverhältnis der Polymerstruktur ist das Molverhältnis.

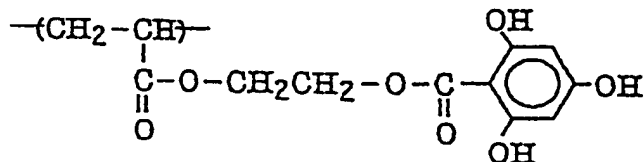
No. 1



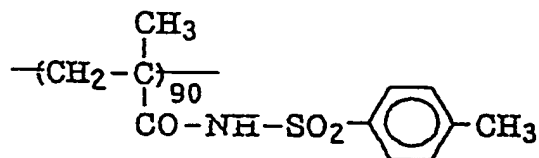
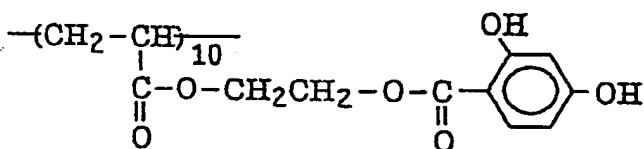
No. 2



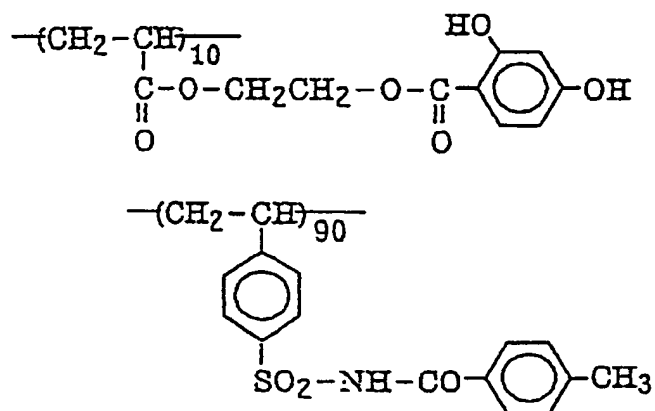
No. 3



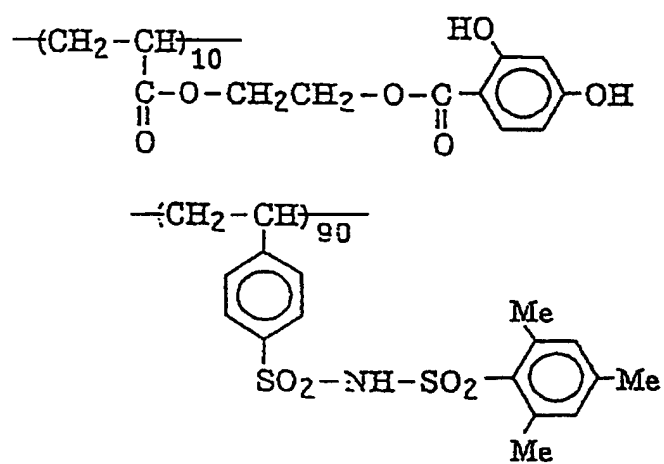
No. 4



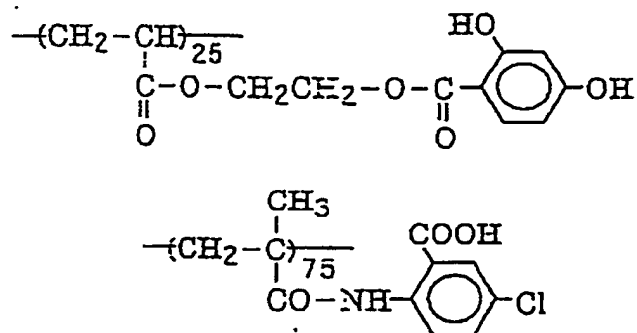
No. 5



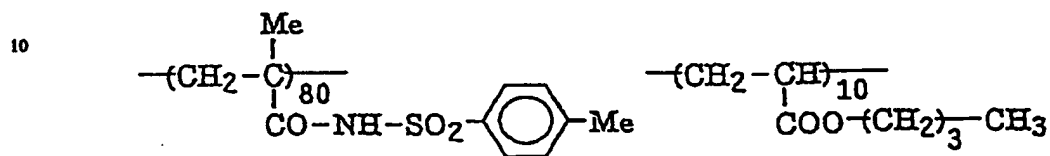
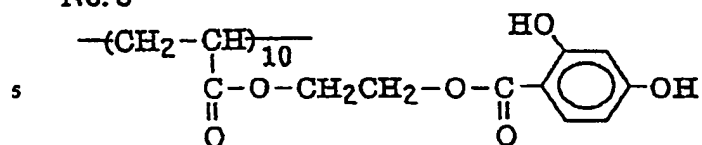
No. 6



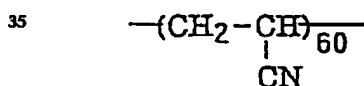
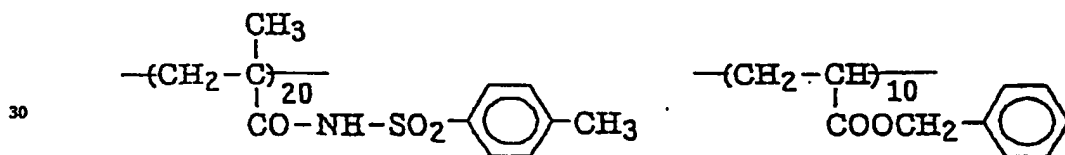
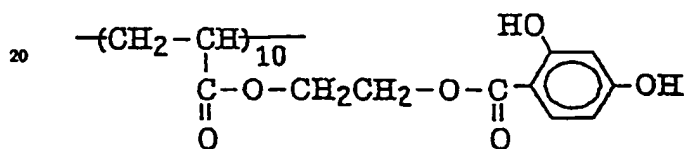
No. 7



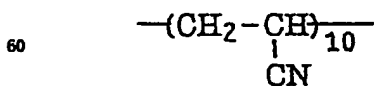
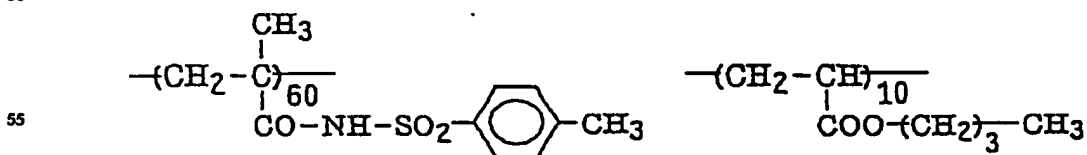
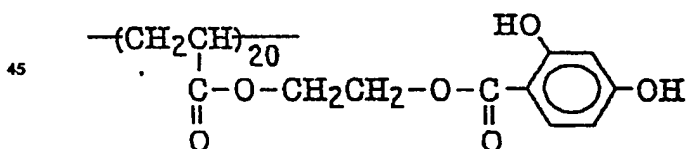
No. 8



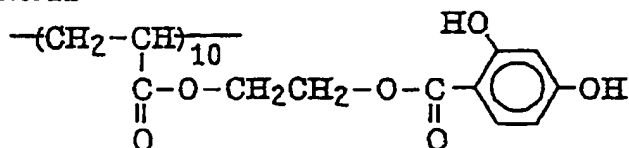
No. 9



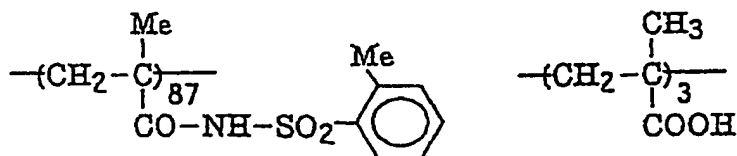
No. 10



No. 11



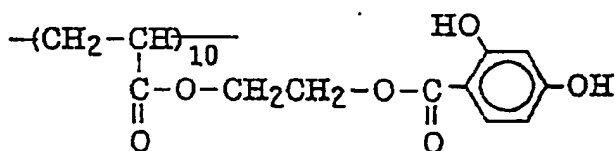
5



10

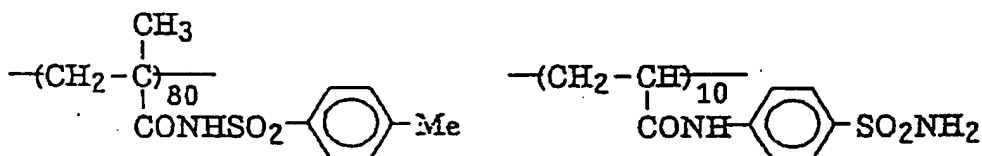
15

No. 12



20

25



30

35

Die erfindungsgemäße hochmolekulare Verbindung kann normalerweise hergestellt werden durch ein radikalischen Kettenpolymerisationsverfahren (wie von F.W. Billmeyer in "Textbook of Polymer Science", 3. Auflage, A Wiley-Interscience Publication, 1984, beschrieben).

Das Molekulargewicht der hochmolekularen Verbindung mit einer polymerisierbaren Einheit der Formel (I) unterliegt keinen speziellen Beschränkungen und kann innerhalb eines breiten Bereiches liegen. Es beträgt jedoch vorzugsweise 500 bis 2 000 000, besonders bevorzugt 2000 bis 1 000 000, berechnet als gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht M_w , bestimmt durch Gelpermeationschromatographie oder ein Lichtstreuungsverfahren mit Polystyrol als Bezugssubstanz.

Die positiv arbeitende lichtempfindliche Substanz für die erfindungsgemäße Verwendung ist vorzugsweise eine o-Naphthochinondiazidverbindung. Zu Beispielen für die o-Naphthochinondiazidverbindungen gehören Ester von 1,2-Diazonaphthochinonsulfonsäurechlorid mit einem Pyrogallolacetonharz und der Ester von 1,2-Diazonaphthochinonsulfonsäurechlorid mit 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, wie in JP-B-43-28403 beschrieben.

Zu weiteren bevorzugten Beispielen der o-Naphthochinondiazidverbindungen gehören Ester von 1,2-Diazonaphthochinonsulfonat-chlorid mit Phenol-Formaldehyd-Harzen, wie in den US-Patenten 3 046 120 und 3 188 210 beschrieben. Zu weiteren verwendbaren Beispielen für o-Naphthochinondiazidverbindungen, die erfindungsgemäß verwendet werden können, gehören solche, wie sie in vielen Patenten beschrieben und aus dem Stand der Technik bekannt sind. Zu Beispielen für diese o-Naphthochinondiazidverbindungen gehören solche, wie sie in JP-A-47-5303, JP-A-48-63802, JP-A-48-63 803, JP-A-48-96575, JP-A-49-38701, JP-A-48-13354, JP-B-41-11222, JP-B-45-9610, JP-B-49-17481, in den US-Patenten 2 797 213, 3 454 400, 3 544 323, 3 573 917, 3 674 495 und 3 785 825, in den britischen Patenten 1 227 602, 1 251 345, 1 267 005, 1 329 888 und 1 330 932 und in dem deutschen Patent 854 890 beschrieben sind.

Zu weiteren Beispielen für positiv arbeitende lichtempfindliche Substanzen, die von den o-Naphthochinondiazidverbindungen verschieden sind, die erfindungsgemäß verwendet werden können, gehören Polymerverbindungen, die eine o-Nitrocarbinolestergruppe aufweisen, wie in JP-B-56-2696 beschrieben.

Außerdem kann erfindungsgemäß als spektral empfindliche Substanz eine Mischung aus einer Verbindung, die einer Photozersetzung unterliegt unter Bildung einer Säure, und einer Verbindung mit einer C—O—C-Gruppe oder einer C—O—Si-Gruppe, die unter der Einwirkung einer Säure dissoziiert, verwendet werden. Zu Beispielen für eine solche Mischung gehören Kombinationen aus einer Verbindung, die einer Photozersetzung unterliegt unter Bildung einer Säure, und einem Acetal oder einer O,N-Acetalverbindung (wie in JP-A-48-89003 beschrieben), einer Orthoester- oder Amidacetalverbindung (wie in JP-A-51-120714 beschrieben), einem Polymer mit einer Acetal- oder Ketalgruppe in seiner Hauptkette (wie in JP-A-53-133429 beschrieben), einer Enolätherverbindung (wie in JP-A-55-12995 beschrieben), einer N-Acyliminocarbonsäureverbindung (wie in

JP-A-55-126236 beschrieben), einem Polymer mit einer Orthoestergruppe in seiner Hauptkett (wie in JP-A-56-17345 beschrieben), einer Silylesterverbindung (wie in JP-A-60-10247 beschrieben) und einer Silylätherverbindung (wie in JP-A-60-37549 und JP-A-60-121446 beschrieben).

Die positiv arbeitende lichtempfindliche Substanz wird der lichtempfindlichen Zusammensetzung vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der lichtempfindlichen Zusammensetzung, einverleibt.

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung kann verschiedene eingearbeitete Zusätze enthalten. So kann beispielsweise eine bekannte wäßrige alkalilösliche hochmolekulare Verbindung, wie Phenolformaldehydharz, Kresolformaldehydharz, Phenol-modifiziertes Xylolharz, Polyhydroxystyrol und polyhalogeniertes Hydroxystyrol, der lichtempfindlichen Zusammensetzung einverleibt werden zur Verbesserung verschiedener Eigenschaften, wie der Drucklebensdauer, der Belichtungseigenschaften, der Einbrenneigenschaften, der chemischen Beständigkeit (Chemikalienbeständigkeit) und Entwickelbarkeit. Eine solche wäßrige alkalilösliche hochmolekulare Verbindung wird dem Polymer mit einer Partialstruktur, dargestellt durch die Formel (I), vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 200 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der lichtempfindlichen Zusammensetzung, einverleibt.

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung kann außerdem verschiedene Zusätze enthalten, beispielsweise eine cyclische Anhydro-Säure zur Verbesserung der Empfindlichkeit, ein Auskopiermittel zur Erzeugung eines sichtbaren Bildes kurz nach der Belichtung, einen Farbstoff als Bildfärbemittel und andere Füllstoffe. Zu Beispielen für die cyclische Anhydrosäure gehören Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalatanhydrid, Hexahydrophthalatanhydrid, 3,6-Endoxy- Δ^4 -tetrahydrophthalatanhydrid, Tetracyclorophthalatanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Chloromaleinsäureanhydrid, α -Phenylmaleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Pyromellithsäure, wie in dem US-Patent 4 115 128 beschrieben.

Die cyclische Anhydrosäure kann der lichtempfindlichen Zusammensetzung in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der lichtempfindlichen Zusammensetzung, einverleibt werden, um die Empfindlichkeit um einen Faktor von höchstens 3 zu verbessern. Ein typisches Beispiel für das Auskopiermittel zur Erzielung eines sichtbaren Bildes kurz nach der Belichtung ist eine Kombination aus einer lichtempfindlichen Substanz, die beim Belichten eine Säure freisetzt, und einem organischen Farbstoff, der mit der lichtempfindlichen Substanz ein Salz bilden kann. Zu spezifischen Beispielen für eine solche Kombination gehören eine Kombination aus einem o-Naphthochinondiazid-4-sulfonsäurehalogenid und einem salzbildenden organischen Farbstoff, wie in JP-A-50-36209 und JP-A-53-8128 beschrieben, und eine Kombination aus einer Trihalogenmethylverbindung und einem salzbildenden organischen Farbstoff, wie in JP-A-53-36223 und JP-A-54-74728 beschrieben. Als Bildfärbemittel können neben dem salzbildenden organischen Farbstoff auch andere Farbstoffe verwendet werden. Zu Beispielen für geeignete Farbstoffe, die auch einen salzbildenden organischen Farbstoff enthalten, gehören verschiedene öllösliche Farbstoffe und basische Farbstoffe. Zu spezifischen Beispielen für diese Farbstoffe gehören Oil Yellow # 101, Oil Yellow # 130, Oil Pink # 312, Oil Green BG, Oil Blue BOS, Oil Blue # 603, Oil Black BY, Oil Black BS, Oil Black T-506 (erhältlich von der Firma Orient Chemical Industry Co., Ltd.), Kristallviolett (CI42555), Methylviolett (CI42535), Rhodamin B (CI45170B), Malachitgrün (CI42000) und Methylenblau (CI52015).

Außerdem können verschiedene Zusätze der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung zugegeben werden. Zu Beispielen dafür gehören Alkyläther (z. B. Ethylcellulose, Methylcellulose), fluoridierte oberflächenaktive Agentien (z. B. vorzugsweise solche, wie sie in JP-A-62-170950 beschrieben sind) und nicht-ionische oberflächenaktive Agentien (z. B. vorzugsweise fluoridierte oberflächenaktive Agentien) zur Verbesserung der Beschichtbarkeit; Wärmevernetzungsmittel zur Verbesserung der Druckeigenschaften nach der Einbrennbehandlung (z. B. vorzugsweise Verbindungen, wie sie in JP-B-1-49932, EP-A-589309, in den japanischen Patentanmeldungen Nr. 4-303515 und 5-161256 beschrieben sind); Weichmacher zur Erzielung einer Überzugsflexibilität und Abriebsbeständigkeit (z. B. Butylphthalat, Polyethylenglycol, Tributylcitrat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Dihexylphthalat, Dioctylphthalat, Trikresylphosphat, Tributylphosphat, Trioctylphosphat, Tetrahydrofurfuryl-oleat, Acryl- oder Methacryl-Oligomer und -Polymer (Trikresylphosphat ist unter diesen Weichmachern besonders bevorzugt); und Druckfarbe aufnehmende Agentien zur Verbesserung des Druckfarbaufnahmevermögens des Bildbereiches (z. B. Verbindungen, die erhalten werden durch Halbveresterung von Styrol-Maleinsäureanhydrid durch Alkohol, Octylphenolformaldehyd-Novolak-Harze und Verbindungen, die erhalten werden durch 50%-ige aliphatische Veresterung von p-Hydroxystyrol, wie in JP-A-55-527 beschrieben). Die Menge, in der diese Zusätze zugegeben werden, hängt von dem Verwendungszweck ab, im allgemeinen beträgt sie jedoch 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt in der Zusammensetzung.

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung wird auf einen Träger aufgebracht in Form einer Lösung in einem Lösungsmittel, das die obengenannten verschiedenen Komponenten auflösen kann. Zu Beispielen für das Lösungsmittel gehören Ethylendichlorid, Cyclohexanon, Methylcetylketon, Ethylenglycolmonomethyläther, Propylenglycolmonomethyläther, Ethylenglycolmonoethyläther, 2-Methoxyethyläther, Ethylenglycolmonoethyläther, 2-Methoxyethylacetat, Propylenglycolmonomethylätheracetat, Diethylenglycolmonomethylätheracetat, Toluol und Ethylacetat. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in Form einer Kombination mit einem oder mehreren derselben verwendet werden. Die Konzentration (der Feststoffgehalt) der obengenannten Komponenten in der Lösung beträgt vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%. Die Beschichtungsmenge der lichtempfindlichen Zusammensetzung hängt von dem Verwendungszweck ab. Sie beträgt z. B. vorzugsweise 0,5 bis 3,0 g/m², berechnet als Feststoffgehalt, im Falle der lichtempfindlichen lithographischen Druckplatte. Je geringer die Beschichtungsmenge der lichtempfindlichen Zusammensetzung ist, um so höher ist die Empfindlichkeit, um so schlechter sind jedoch die physikalischen Eigenschaften der lichtempfindlichen Schicht.

Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung ist besonders geeignet als lichtempfindliche Schicht für eine lichtempfindliche lithographische Druckplatte.

Die lichtempfindliche lithographisch Druckplatte wird nachstehend näher beschrieben.

Der Träger für die erfindungsgemäße Verwendung ist vorzugsweise ein dimensionsbeständiges Platten- bzw. Folienmaterial. Als ein solches dimensionsbeständiges Platten- bzw. Folienmaterial wird vorzugsweise ein solches verwendet, wie es auch bisher als Träger für Drucksachen verwendet worden ist. Zu Beispielen für ein solches Träger gehören Papier, Papier, das mit Kunststoffen (wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol) laminiert ist, eine Metallplatte, z. B. aus Aluminium (einschließlich einer Aluminiumlegierung), Zink- und Kupferplatten, ein Kunststofffilm, z. B. aus Cellulosediacetat, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosenitrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetal, und Papier oder ein Kunststofffilm, der mit einem der obengenannten Metalle laminiert oder durch Dampfabscheidung metallisiert worden ist. Unter diesen Trägern ist eine Aluminiumplatte bemerkenswert dimensionsbeständig und billig und weist eine ausgezeichnete Haftung an der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Schicht auf und kann somit erfindungsgemäß bevorzugt verwendet werden. Außerdem ist eine Verbundfolie, die eine Aluminiumfolie aufweist, die auf einen Polyethylenterephthalatfilm auflaminiert ist, in JP-B-48-18327 beschrieben.

Ein metallischer Träger, insbesondere ein Aluminiumträger, wird vorzugsweise einer Oberflächenbehandlung, beispielsweise einer Aufrauung und anodischen Oxidation, unterworfen. Außerdem kann er zur Verbesserung der Hydrophilie der Oberfläche des metallischen Trägers in eine wäßrige Lösung von Natriumsilicat, Kaliumzirkoniumfluorid oder Phosphat eingetaucht werden. Eine Aluminiumplatte, die aufgeraut und dann in eine wäßrige Natriumsilicatlösung eingetaucht worden ist, wie in dem US-Patent 2 714 066 beschrieben, und eine Aluminiumplatte, die anodisch oxidiert und dann in eine wäßrige Alkalimetallsilicatlösung eingetaucht worden ist, wie in JP-B-47-5125 beschrieben, sind bevorzugt. Darüber hinaus sind eine Silicat-Elektroabscheidung, wie sie in dem US-Patent 3 658 662 beschrieben ist, und eine Kombination aus einer elektrolytischen Aufrauung und der obengenannten anodischen Oxidation und eine Natriumsilicat-Behandlung, wie in JP-B-46-27481, JP-A-52-58602 und JP-A-52-30503 beschrieben, für die Oberflächenbehandlung anwendbar. Außerdem kann eine aufeinanderfolgende Kombination von Bürstenaufrauung, elektrolytischer Aufrauung, anodischer Oxidation und Natriumsilicat-Behandlung, wie in JP-A-56-28893 beschrieben, bevorzugt angewendet werden.

Die Aluminiumplatte kann gegebenenfalls mit einer organischen Zwischenschicht (Haftschicht) versehen werden, bevor sie mit einer lichtempfindlichen Schicht beschichtet wird. Zu Beispielen für die organischen Verbindungen, die in diese organische Zwischenschicht (Haftschicht) eingearbeitet werden können, gehören Carboxymethylcellulose; Dextrin; Gummiarabicum; Phosphonsäuren mit einer Aminogruppe, wie 2-Aminoethylphosphonsäure; organische Phosphonsäuren, z. B. Phenylphosphonsäure, Naphthylphosphonsäure, Alkylphosphonsäure, Glycerophosphonsäure, Methylendiphosphonsäure und Ethylendiphosphonsäure, die einen oder mehr Substituenten aufweisen können; organische Esterphosphate, z. B. Phenylphosphorsäure, Naphthylphosphorsäure, Alkylphosphorsäure und Glycerophosphorsäure, die einen oder mehr Substituenten aufweisen können; organische Phosphinsäuren, wie Phenylphosphinsäure, Naphthylphosphinsäure, Alkylphosphinsäure und Glycerophosphinsäure, die einen oder mehr Substituenten aufweisen können; Aminosäuren, wie Glycin und β -Alanin; und Hydrochloride von Hydroxyl-enthaltendem Amin, wie das Hydrochlorid von Triethanolamin. Diese organischen Verbindungen können einzeln oder in Form einer Kombination mit einem oder mehreren derselben verwendet werden.

Die obengenannte organische Zwischenschicht (Haftschicht) kann wie folgt aufgebracht werden: im einzelnen kann die obengenannte organische Verbindung auf eine Aluminiumplatte aufgebracht werden in Form einer Lösung in Wasser, in einem organischen Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol und Methyläthylketon, oder einer Mischung davon, und dann kann sie getrocknet werden unter Bildung einer organischen Zwischenschicht (Haftschicht). Alternativ kann eine Aluminiumplatte in eine Lösung der obengenannten organischen Verbindung in Wasser, in einem organischen Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol und Methyläthylketon, oder in einer Mischung davon eingetaucht werden, so daß die obengenannte organische Verbindung an der Aluminiumplatte adsorbiert wird. Die Aluminiumplatte wird beispielsweise mit Wasser gewaschen und dann getrocknet unter Bildung einer organischen Zwischenschicht (Haftschicht). In dem erstgenannten Verfahren kann eine Lösung der obengenannten organischen Verbindung mit einer Konzentration von 0,005 bis 10 Gew.-% unter Anwendung verschiedener Verfahren in Form einer Schicht auf die Aluminiumplatte aufgebracht werden. So kann beispielsweise eine Stabbeschichtung, eine Rotationsbeschichtung (Schleuderbeschichtung), eine Sprühbeschichtung und eine Vorhangbeschichtung angewendet werden. In dem zuletzt genannten Verfahren kann die Aluminiumplatte in eine Lösung der obengenannten organischen Verbindung mit einer Konzentration von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 5 Gew.-%, bei einer Temperatur von 20 bis 90°C, vorzugsweise von 25 bis 50°C, 0,1 s bis 20 min, vorzugsweise 2 s bis 1 min lang eingetaucht werden unter Bildung einer organischen Zwischenschicht (Haftschicht).

Die obengenannte Lösung kann mit einer basischen Substanz, beispielsweise Ammoniak, Triethylamin und Kaliumhydroxid, oder mit einer sauren Substanz, wie Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure, vor der Verwendung auf einen pH-Wert von 1 bis 12 eingestellt werden. Der Lösung kann ein gelber Farbstoff zugesetzt werden, um das Farbtonwiedergabevermögen der lichtempfindlichen lithographischen Druckplatte zu verbessern.

Die Beschichtungsmenge der organischen Zwischenschicht (Haftschicht) in getrockneter Form beträgt vorzugsweise 2 bis 200 mg/m², besonders bevorzugt 5 bis 100 mg/m². Wenn diese Menge weniger als 2 mg/m² beträgt, können keine ausreichenden Druckeigenschaften erzielt werden. Wenn diese Menge dagegen 200 mg/m² übersteigt, können ebenfalls keine ausreichenden Druckeigenschaften erzielt werden.

Die Oberfläche der lichtempfindlichen Schicht auf der lichtempfindlichen lithographischen Druckplatte ist vorzugsweise mattiert, um die für die Evakuierung bei der Kontaktbelichtung unter Verwendung eines Vakuumdruckrahmens erforderliche Zeit abzukürzen und einen Mangel an Schärfe beim Drucken zu verhindern. Im

einzelnen können ein Verfahren, das die Aufbringung einer Mattierungsschicht auf die Oberfläche der lichtempfindlichen Schicht vorsieht, wie in JP-A-50-125805, JP-B-57-6582 und JP-B-61-28986 beschrieben, und ein Verfahren, welches das Wärmeschmelzen eines Feststoffpulvers auf der Oberfläche der lichtempfindlichen Schicht vorsieht, wie in JP-B-62-62337 beschrieben, angewendet werden.

Beispiele für die Lichtquelle, die für die bildmäßige Belichtung der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen lithographischen Druckplatte verwendet werden kann, sind eine Kohlelichtbogenlampe, eine Quecksilberdampf-
lampe, eine Xenonlampe, eine Wolframlampe und eine Metallhalogenidlampe.

Als Entwickler für die lichtempfindliche lithographische Druckplatte wird eine wäßrige Alkalilösung mit einem pH-Wert von 12,5 oder weniger, vorzugsweise von 10,5 bis 12,5, verwendet. Zu Beispielen für die basischen Verbindungen zur Einstellung des pH-Wert-Bereiches gehören Phosphate, wie Natrium-tertiärphosphat, Kalium-tertiärphosphat, Ammonium-tertiärphosphat, Natrium-sec-phosphat, Kalium-sec-phosphat und Ammonium-sec-phosphat; Carbonate, wie Ammoniumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Kaliumhydrogencarbonat; Borate, wie Natriumborat, Kaliumborat und Ammoniumborat; und Hydroxide von Alkalimetallen, wie Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Lithiumhydroxid und Ammoniumhydroxid. Ein besonders bevorzugtes Beispiel für die basische Verbindung ist eine Kombination aus einem Carbonat und einem Hydrogencarbonat. Diese basischen Verbindungen werden einzeln oder in Kombination mit einer oder mehreren derselben verwendet.

Zu weiteren Beispielen für die basischen Verbindungen, die erfindungsgemäß verwendet werden können, gehören wasserlösliche organische Aminverbindungen, wie Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Monoethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Monoisopropylamin, Diisopropylamin, n-Butylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin, Ethylenimin, Ethylendiamin und Pyridin. Unter diesen basischen Verbindungen besonders bevorzugt sind Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Diese basischen Verbindungen können in Kombination mit einem anorganischen Alkalimetallsalz verwendet werden.

Die Konzentration der basischen Verbindung in der wäßrigen Lösung kann so sein, daß die wäßrige Lösung einen pH-Wert von 12,5 oder weniger, vorzugsweise von 10,5 bis 12,5, hat wie oben angegeben, sie beträgt jedoch in der Regel 0,05 bis 10 Gew.-%.

Erforderlichenfalls kann der Entwickler ein eingearbeitetes anionisches oberflächenaktives Agens enthalten. Zu Beispielen für ein solches anionisches oberflächenaktives Agens gehören Salze von Schwefelsäureestern höherer Alkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie das Natriumsalz von Laurylalkoholsulfat, das Natriumsalz von Octylalkoholsulfat, das Ammoniumsalz von Laurylalkoholsulfat und sec-Natriumalkylsulfat; Salze von aliphatischen Alkoholphosphorsäureestern, wie das Natriumsalz von Cetylalkoholphosphorsäureester; Alkylarylsulfonate, wie das Natriumsalz von Dodecylbenzolsulfonat, das Natriumsalz von Isopropyl-naphthalinsulfonat und das Natriumsalz von Metanitrobenzolsulfonat; Sulfonate von Alkylamiden, wie $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$; und Sulfonate von dibasischen aliphatischen Estern, wie Natriumsulfosuccinatdiäthylester und Natriumsulfosuccinatdihexylester.

Das anionische oberflächenaktive Agens wird dem Entwickler vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Entwicklers in der verwendbaren Form, einverleibt. Wenn diese Menge weniger als 0,1 Gew.-% beträgt, ist der vorgesehene Effekt des anionischen oberflächenaktiven Agens vermindert. Wenn andererseits diese Menge 5 Gew.-% übersteigt, bewirkt sie eine übermäßige Elution des Farbstoffes in dem Bildbereich (Entfärbung) oder sie führt zu Störungen, beispielsweise einer Beeinträchtigung der mechanischen Festigkeit (beispielsweise der Abriebsbeständigkeit) und der chemischen Beständigkeit des Bildes.

Der Entwickler kann ferner ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel wie Benzylalkohol enthalten. Als ein solches organisches Lösungsmittel wird ein solches mit einer Löslichkeit von 10 Gew.-% oder weniger, besonders bevorzugt von 5 Gew.-% oder weniger, bevorzugt verwendet. Zu Beispielen für das organische Lösungsmittel gehören 1-Phenylethanol, 2-Phenylethanol, 3-Phenylpropanol, 4-Phenyl-1-butanol, 4-Phenyl-1-butanol, 4-Phenyl-2-butanol, 2-Phenyl-1-butanol, 2-Phenoxyethanol, 2-Benzyloxyethanol, o-Methoxybenzylalkohol, m-Methoxybenzylalkohol, p-Methoxybenzylalkohol, Benzylalkohol, Cyclohexanol, 2-Methylcyclohexanol, 4-Methylcyclohexanol und 3-Methylcyclohexanol.

Der Gehalt an dem organischen Lösungsmittel beträgt vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Entwicklers in der verwendbaren Form. Die Menge, in der das organische Lösungsmittel verwendet werden soll, steht in enger Beziehung zu der Menge, in welcher das anionische oberflächenaktive Agens verwendet werden soll. Wenn die Menge des zu verwendenden organischen Lösungsmittels steigt, steigt vorzugsweise auch die Menge des verwendeten anionischen oberflächenaktiven Agens. Dies ist deshalb so, weil dann, wenn das organische Lösungsmittel in einer großen Menge verwendet wird, während das anionische oberflächenaktive Agens in einer geringen Menge verwendet wird, es in dem Entwickler nicht gelöst werden kann, wodurch es unmöglich wird, eine ausgezeichnete Entwickelbarkeit zu erzielen.

Darüber hinaus kann der Entwickler eingearbeitete Zusätze, wie eine Antischaum-Flüssigkeit und einen Wasserenthärter, enthalten. Zu Beispielen für einen solchen Wasserenthärter gehören Polyphosphate, wie $Na_2P_2O_7$, $Na_5P_3O_{10}$, $Na_3P_3O_9$, $Na_2O_4P(NaO_3P)PO_3Na_2$ und Calgon (Natriumpolyphosphat); Aminopolycarbonsäuren (z. B. Ethylendiamintetraessigsäure, das Kaliumsalz derselben, das Natriumsalz derselben; Diethylentriaminpentaessigsäure, das Kaliumsalz derselben, das Natriumsalz derselben; Triethylentetraminhexaessigsäure, das Kaliumsalz derselben, das Natriumsalz derselben; Hydroxyethylendiamintriessigsäure, das Kaliumsalz derselben, das Natriumsalz derselben; Nitritotriessigsäure, das Kaliumsalz derselben, das Natriumsalz derselben; 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure, das Kaliumsalz derselben, das Natriumsalz derselben; 1,3-Diamino-2-pyranoltetraessigsäure, das Kaliumsalz derselben, und das Natriumsalz derselben) und organische Phosphonsäuren (z. B. 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylat, das Kaliumsalz derselben, das Natriumsalz derselben);

2-Phosphonobutan-2,3,4-tricarboxylat, das Kaliumsalz derselben und das Natriumsalz derselben; 1-Phosphoethan-1,2,2-tricarboxylat, das Kaliumsalz desselben, das Natriumsalz desselben; 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, das Kaliumsalz desselben, das Natriumsalz desselben; Amin tri(methylenphosphonsäure), das Kaliumsalz derselben und das Natriumsalz derselben). Die Menge, in welcher der Wasserenthärter verwendet werden soll, hängt von der Härte und der Menge des verwendeten Wassers ab, sie beträgt jedoch im allgemeinen vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Entwicklers in der verwendbaren Form.

Selbstverständlich kann die lichtempfindliche lithographische Druckplatte in der Plattenherstellungsbehandlung unterworfen werden unter Anwendung der verschiedenen Verfahren, wie sie in JP-A-54-8002, JP-A-55-115045 und JP-A-59-58431 beschrieben sind. Im einzelnen kann die lichtempfindliche lithographische Druckplatte, die entwickelt worden ist, sofort oder nach dem Spülen einer Desensibilisierungsbehandlung unterworfen werden oder sie kann mit einer wäßrigen Lösung behandelt werden, die eine Säure enthält, woran sich gegebenenfalls die Desensibilisierungsbehandlung anschließt. Da der Entwickler sich erschöpft, wenn die Behandlung bei der Entwicklung dieser Art einer lichtempfindlichen lithographischen Druckplatte fortschreitet, kann außerdem ein Entwicklungsergänzungsmittel oder ein frischer Entwickler dem Entwickler zugesetzt werden, um die Behandlungs- bzw. Entwicklungskapazität des Entwicklers wiederherzustellen. In diesem Fall kann vorzugsweise ein Verfahren, wie es in dem US-Patent 4 882 246 beschrieben ist, zur Durchführung der Ergänzung angewendet werden.

Die obengenannte Plattenherstellungsbehandlung kann vorzugsweise unter Verwendung einer automatischen Entwicklungsvorrichtung durchgeführt werden, wie sie in JP-A-2-7054 und JP-A-2-32357 beschrieben ist.

Wenn die erfindungsgemäße lichtempfindliche lithographische Druckplatte einer Auslöschung der nicht-erforderlichen Bildfläche nach dem bildmäßigen Belichten, Entwickeln, Waschen mit Wasser oder Spülen unterworfen wird, kann vorzugsweise eine Auslöschungsflüssigkeit, wie sie in JP-B-2-13293 beschrieben ist, verwendet werden. Als Desensibilisierungsgummi bzw. -harz, das gegebenenfalls in der Schlußstufe des Plattenherstellungsverfahrens in Form einer Schicht aufgebracht wird, werden vorzugsweise diejenigen verwendet, wie sie in JP-B-62-16834, JP-B-62-25118, JP-B-63-52600, JP-A-62-7595, JP-A-2-11693 und JP-A-62-83194 beschrieben sind.

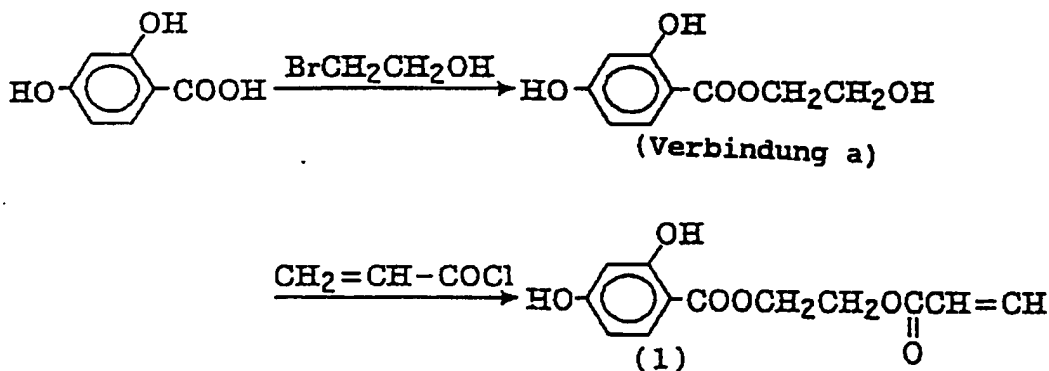
Außerdem wird die erfindungsgemäße lichtempfindliche lithographische Druckplatte dann, wenn sie bildmäßig belichtet, entwickelt, mit Wasser gewaschen oder gespült, gegebenenfalls einer Löschung unterworfen, mit Wasser gewaschen und dann einem Einbrennen unterworfen wird, vor der Einbrenn-Behandlung vorzugsweise mit einem Einbrenn-Konditionierungsmittel behandelt, wie in JP-B-61-2518, JP-B-55-28062, JP-A-31859 und JP-A-61-159655 beschrieben.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher beschrieben, es ist jedoch klar, daß sie keineswegs darauf beschränkt ist. Alle darin angegebenen Prozentsätze sind, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht bezogen.

Synthesebeispiel 1

Synthese von 2-(2,4-Dihydroxybenzoyloxy)ethylacrylat (Verbindung 1)

Diese Verbindung wurde nach dem folgenden Reaktionsschema synthetisiert:



1) Synthese von 2-Hydroxyethyl-2,4-dihydroxybenzoat (Verbindung a)

In einen 3 l-Dreihalskolben wurden 228,5 g (1,48 mol) 2,4-Dihydroxybenzoesäure und 500 ml Acetonitril eingeführt. Dann wurde eine Mischung von 248,3 g (1,63 mol) 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-7-undecen und 110 ml Acetonitril unter Rühren in die Reaktionsmischung eingetropft, während deren Temperatur unter Wasserkühlung bei 60°C oder weniger gehalten wurde. Nach Beendigung des Zutropfens wurde eine Mischung von 222 g (1,78 mol) 2-Bromethanol und 300 ml Acetonitril unter Rühren in die Reaktionsmischung getropft, während die Temperatur derselben bei 60°C oder darunter gehalten wurde.

Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionslösung 10 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem

Abkühlen der Reaktionslösung wurde die Lösung in einen Ethylacetat und Eis enthaltenden Becher gegossen und dann durch Zugabe von Schwefelsäure neutralisiert.

Die Reaktionslösung wurde dann in einen Scheidetrichter überführt. Die resultierende organische Phase wurde zweimal mit einer gesättigten Salzlösung gewaschen.

- 5 Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und dann durch Absaugen filtriert. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, während Toluol zu dem Filtrat zugegeben wurde, um eine Kristallisation zu bewirken. Die resultierenden Kristalle wurden durch Filtration abgetrennt und danach getrocknet, wobei man 252 g hellgelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 136 bis 138°C (Ausbeute: 86%) erhielt.

- 10 Die Struktur der Kristalle wurde identifiziert durch NMR-Spektrum und Elementaranalyse, wie nachstehend angegeben:

¹H-NMR (δ: DMSO-d₆):

- 3.68 (t, J = 4.9 Hz, 2H), 4.27 (t, J = 4.9 Hz, 2H), 4.94 (s, 1H), 6.29 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.38 (dd, J = 8.5, 2.0 Hz, 1H), 7.71 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 10.46 (s, 1H), 10.74 (s, 1H).

Elementaranalyse: C: 54.31%; H: 5.13%.

2) Synthese von 2-(2,4-Dihydroxybenzoyloxy)ethyl-acrylat (Verbindung 1)

- 20 In einen 2 l-Dreihalskolben wurden 139 g (0,7 mol) 2-Hydroxyethyl-2,4-dihydroxybenzoat (Verbindung a), 347 g (3,5 mol) N-Methylpyrrolidon und 800 ml Acetonitril eingeführt. Dann wurde eine Mischung von 190,1 g (2,1 mol) Chloridacrylat und 200 ml Acetonitril unter Rühren in die Reaktionsmischung getropft, während die Temperatur derselben unter Wasserkühlung bei 40°C oder darunter gehalten wurde. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionslösung 16 h lang gerührt, wobei die Temperatur derselben bei etwa 40°C gehalten wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung in einen Becher gegossen, der 1 g tert-Butylbrenzkatechin, Ethylacetat, Eis und verdünnte Schwefelsäure enthielt, und die resultierende organische Phase wurde dreimal mit einer gesättigten Salzlösung gewaschen.

- 25 Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und dann durch Absaugen filtriert. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, während Toluol zu dem Filtrat zugegeben wurde, um eine Kristallisation zu bewirken. Die resultierenden Kristalle wurden durch Filtrieren abgetrennt und dann getrocknet, wobei man 167 g weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 120 bis 120,5°C (Ausbeute: 95%) erhielt.

Die Struktur der Kristalle wurde identifiziert durch NMR-Spektrum und Elementaranalyse, wie nachstehend angegeben:

¹H-NMR (δ: DMSO-d₆):

4.42–4.53 (m, 4H), 5.96 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 6.20 (dd, J = 17.3, 10.2 Hz, 1H), 6.27–6.40 (m, 4H), 7.61 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 10.50 (s, 1H), 10.60 (s, 1H).

Elementaranalyse: C: 57.03%; H: 4.86%.

Synthesebeispiel 2

Synthese von 2-(2,4-Dihydroxybenzoyloxy)ethylmethacrylat (Verbindung 2)

- 45 In einen 1 l-Dreihalskolben wurden 59,5 g (0,3 mol) 2-Hydroxyethyl-2,4-dihydroxybenzoat (Verbindung a), 149 g (1,5 mol) N-Methylpyrrolidon und 300 ml Acetonitril eingeführt. Zu der Reaktionsmischung wurde unter Rühren eine Mischung von 94,1 g (0,9 mol) Chloridmethacrylat und 120 ml Acetonitril zugetropft, während die Temperatur unter Eiskühlung bei 40°C oder darunter gehalten wurde. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionslösung 12 h lang gerührt, wobei die Temperatur bei 40 bis 45°C gehalten wurde.

- 50 Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung auf die gleiche Weise wie im Synthesebeispiel 1 behandelt. Als Ergebnis erhielt man 67 g weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 115,5 bis 116°C (Ausbeute: 84%).

- 55 Die Struktur der Kristalle wurde durch NMR-Spektrum und Elementaranalyse wie nachstehend angegeben identifiziert:

¹H-NMR (δ: DMSO-d₆):

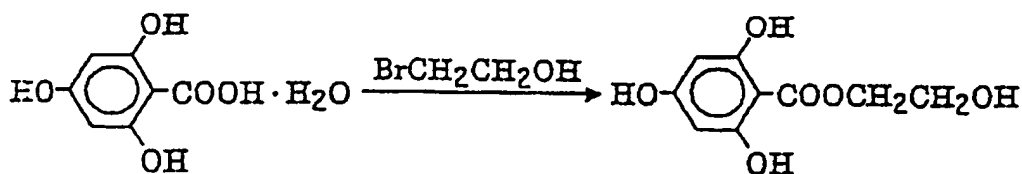
1.86 (s, 3H), 4.40–4.55 (m, 4H), 5.69 (s, 1H), 6.03 (s, 1H), 6.30 (s, 1H), 6.38 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.62 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 10.50 (s, 1H), 10.60 (s, 1H).

Elementaranalyse: C: 58.51%; H: 5.33%.

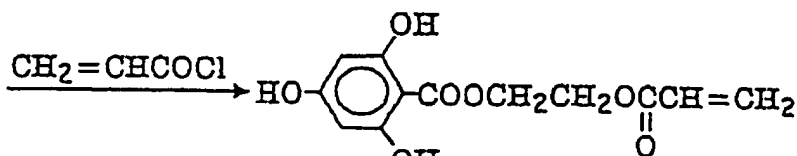
Synthesebeispiel 3

Synthese von 2-(2,4,6-Trihydroxybenzoyloxy)ethylacrylat (Verbindung 3)

- 65 Diese Verbindung wurde nach dem folgenden Reaktionsschema synthetisiert:



(Verbindung b)



(3)

1) Synthese von 2-Hydroxyethyl-2,4,6-trihydroxybenzoat (Verbindung b)

In einen 500 ml-Dreihalskolben wurden 50,35 g (0,27 mol) 2,4,6-Trihydroxybenzoesäurehydrat und 150 ml Acetonitril eingeführt. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen (45,2 g, 0,30 mol) wurde zu der Reaktionsmischung zugetropft, während die Temperatur bei 50°C oder darunter gehalten wurde.

Nach Beendigung des Zutropfens wurde ein Lösungsmittelgemisch aus 40,8 g (0,33 mol) 2-Bromethanol und 100 ml Acetonitril zugegeben. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionslösung 16 h lang unter Rückfluß erhitzt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung auf die gleiche Weise wie im Synthesebeispiel 1 behandelt. Als Ergebnis erhielt man 21,5 g hellgelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 130,5 bis 133°C (Ausbeute: 37,5%).

Die Struktur der Kristalle wurde durch NMR-Spektrum und Elementaranalyse wie nachstehend angegeben identifiziert:

¹H-NMR (δ: DMSO-d₆):

3,68 (t, J = 5,0 Hz, 2H), 4,33 (t, 5,0 Hz, 2H), 5,84 (s, 2H), 10,23 (s, 3H).

Elementaranalyse: C: 50,21%; H: 4,69%.

2) Synthese von 2-(2,4,6-Trihydroxybenzoyloxy)ethylacrylat (Verbindung 3)

In einen 300 ml-Dreihalskolben wurden 21,3 g (99 mmol) 2-Hydroxyethyl-2,4,6-trihydroxybenzoat (Verbindung b), 45,5 g (460 mmol) N-Methylpyrrolidon, 130 ml Acetonitril und 24,9 g (276 mmol) Chloridacrylat eingeführt. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Reaktionslösung 6 h lang gerührt, wobei die Temperatur bei 40°C gehalten wurde.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung auf die gleiche Weise wie im Synthesebeispiel 1 behandelt. Als Ergebnis erhielt man 12,2 g weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 108,5 bis 110,5°C (Ausbeute: 45,9%).

Die Struktur der Kristalle wurde durch NMR-Spektrum und Elementaranalyse identifiziert, wie nachstehend angegeben:

¹H-NMR (δ: DMSO-d₆):

4,33–4,55 (m, 4H), 5,83 (s, 2H), 5,96 (d, J = 10,2 Hz, 1H), 6,18 (dd, J = 17,2, 10,2 Hz, 1H), 6,34 (d, J = 17,2 Hz, 1H), 10,20 (s, 1H), 10,28 (s, 2H).

Elementaranalyse: C: 53,71%; H: 4,53%.

Synthesebeispiel 4

Synthese des Polymers Nr. 1

In einen 500 ml Dreihalskolben wurden 60 g 2-(2,4-Dihydroxybenzoyloxy)ethylacrylat und 120 g N,N-Dimethylformamid eingeführt. Dann wurde die Mischung unter Rühren unter Stickstoffgas auf eine Temperatur von 65°C erhitzt und es wurden 62,3 mg 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) zugegeben. Nach 2 h wurden außerdem 156 mg 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) zugegeben. Nach weiteren 2 h wurden 156 mg weiteres 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) zugegeben. Nach 2-stündigem Rühren wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Reaktionslösung wurden 50 ml Aceton zugegeben und die Reaktionslösung wurde dann

unter Rühren in einen Becher gegossen, der 2,1 l Wasser enthält. Der resultierende Feststoff wurde danach abgetrennt und getrocknet. Der Feststoff war eine hochmolekulare Verbindung mit einem gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewicht von 23 000, bestimmt nach der Lichtstreuungsmethode (Ausbeute : 56 g).

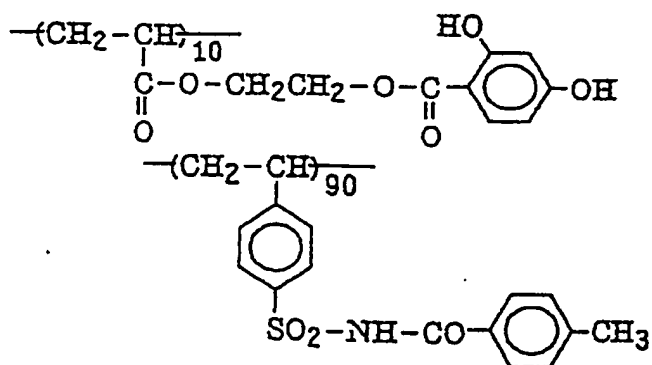
5

Synthesebeispiele 5 bis 15

Die nachstehend angegebenen verschiedenen hochmolekularen Verbindungen wurden auf die gleiche Weise wie in dem Synthesebeispiel 4 angegeben synthetisiert. Das Zusammensetzungsverhältnis in der Polymerstruktur ist das Molprozent-Verhältnis. Das in dem Synthesebeispiel 4 synthetisierte Polymer Nr. 1 ist nachstehend ebenfalls angegeben.

15	Synthese- beispiel Nr.	Struktur des Polymers	Molekular- gewicht (Mw)
20	4 (Synthese des Polymers Nr. 1)	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{C}(=\text{O})}{\overset{ }{\text{CH}}}\text{---})\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---C}(=\text{O})\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---OH}$	23 000
25			
30	5 (Synthese des Polymers Nr. 2)	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{C}(=\text{O})}{\overset{\text{Me}}{ }{\text{CH}}}\text{---})\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---C}(=\text{O})\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---OH}$	36 000
35			
40	6 (Synthese des Polymers Nr. 3)	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{C}(=\text{O})}{\overset{ }{\text{CH}}}\text{---})\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---C}(=\text{O})\text{---}\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3\text{---}$	18 000
45			
50	7 (Synthese des Polymers Nr. 4)	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{C}(=\text{O})}{\overset{ }{\text{CH}}}\text{---})_{10}\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---C}(=\text{O})\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---OH}$	66 000
55			
60		$\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{CO---NH---SO}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{ }{\text{CH}}}\text{---})_{90}\text{---}$	
65			

8
(Synthese des
Polymers Nr. 5)



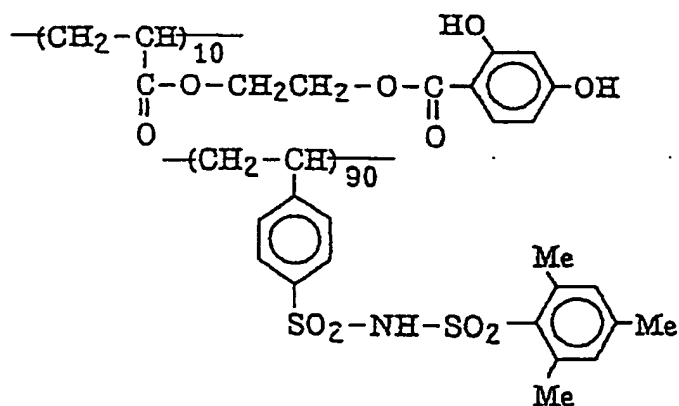
68 000

5

10

15

9
(Synthese des
Polymers Nr. 6)



68 000

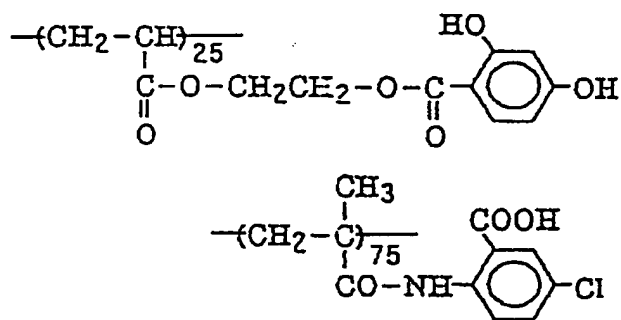
20

25

30

35

10
(Synthese des
Polymers Nr. 7)



32 000

40

45

50

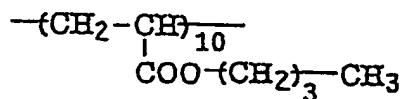
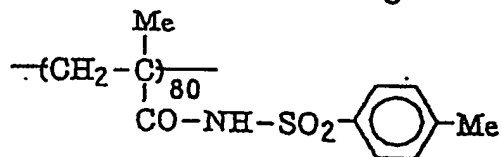
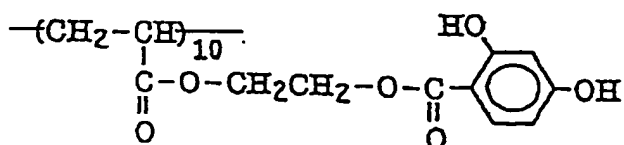
55

60

65

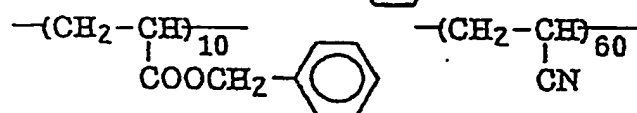
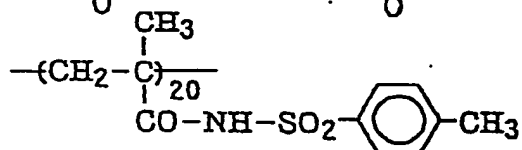
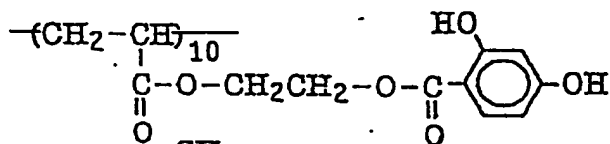
11
(Synthese des
Polymers Nr. 8)

82 000



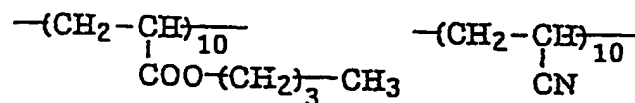
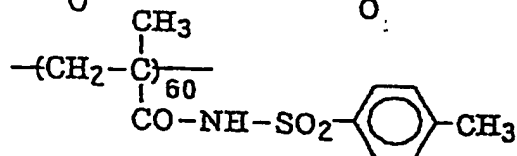
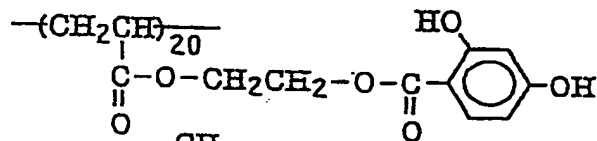
12
(Synthese des
Polymers Nr. 9)

61 000

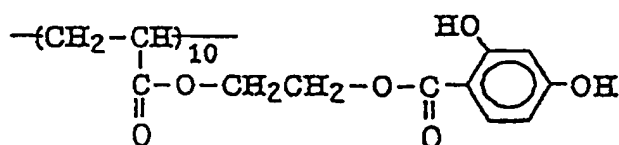


13
(Synthese des
Polymers Nr. 10)

57 000

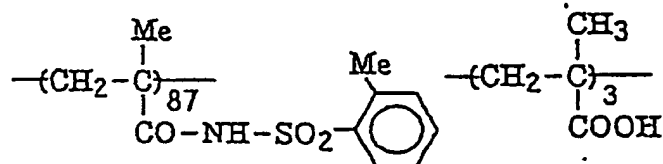


14
(Synthese des
Polymers Nr. 11)



71 000

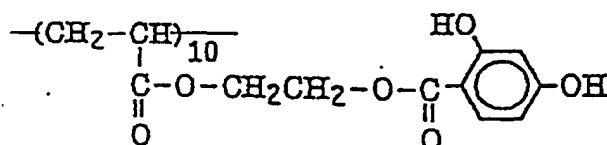
5



10

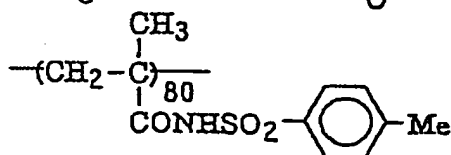
15

15
(Synthese des
Polymers Nr. 12)



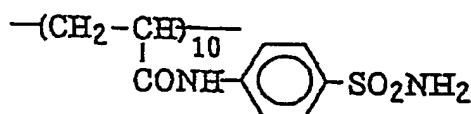
57 000

20



25

30



35

Beispiele 1 bis 3, Vergleichsbeispiele 1 bis 5

Die Oberfläche einer 0,30 mm dicken Aluminiumplatte wurde mit einer Nylonbürste und einer wäßrigen Bimsstein-Suspension (Teilchengröße 0,038 mm = 400 mesh) aufgeraut und dann mit Wasser gründlich gewaschen. Die so aufgeraute Aluminiumplatte wurde in eine 10%-ige wäßrige Natriumhydroxidlösung bei einer Temperatur von 70°C 60 s lang eingetaucht, so daß sie geätzt wurde, unter laufendem Wasser gewaschen und mit 20%-iger HNO₃ neutralisiert und gewaschen und dann mit Wasser gewaschen. Die so geätzte Aluminiumplatte wurde dann unter Verwendung eines sinusförmigen Wechselstroms in einer 1%-igen wäßrigen Salpetersäurelösung bei einer Anoden-Strommenge von 160 Coulomb/dm² unter den Bedingungen V_a = 12,7 Volt elektrolitisch aufgeraut. Die durchschnittliche Oberflächenrauheit der Aluminiumplatte wurde bestimmt. Das Ergebnis war 0,6 µm (Ra). Danach wurde die Aluminiumplatte in eine 30%-ige wäßrige H₂SO₄-Lösung bei einer Temperatur von 55°C 2 min lang eingetaucht, um sie von Schmutz zu befreien, und dann wurde sie in einer 20%-igen wäßrigen H₂SO₄-Lösung bei einer Stromdichte von 2 A/dm² anodisiert, wobei eine anodisierte Schicht in einer Menge von 2,7 g/m² erhalten wurde. Danach wurde die Aluminiumplatte in eine 2,5%-ige wäßrige Natriumsilicatlösung bei einer Temperatur von 70°C 1 min lang eingetaucht, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Auf die so behandelte Aluminiumplatte wurde dann eine Lösung (A) zur Herstellung einer Zwischenschicht (Haftschicht) mit der folgenden Zusammensetzung aufgebracht. Das beschichtete Material wurde dann bei einer Temperatur von 80°C 30 s lang getrocknet, wobei man einen Träger (I) erhielt. Das Beschichtungsgewicht in der getrockneten Form betrug 30 mg/m².

Lösung für die Zwischenschicht (Haftschicht) (A)

Phenylphosphonsäure	0,10 g
Methanol	40 g
reines Wasser	60 g

60

Auf den Träger (I) wurde eine lichtempfindliche Lösung (A) mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung unter Verwendung einer Stabbeschichtungseinrichtung in einer Menge von 25 ml/m² aufgebracht. Das beschichtete Material wurde dann bei einer Temperatur von 100°C 1 min lang getrocknet, wobei man eine positiv arbeitende lichtempfindliche lithographische Druckplatte erhielt. Das Beschichtungsgewicht nach dem

65

Trocknen betrug etwa 1,7 g/m².

Lichtempfindlich Lösung (A)

5	Produkt der Veresterungsreaktion von 1,2-Naphthochinondiazid-5-sulfonylchlorid mit 2,3,4-Trihydroxybenzophenon	0,75 g
	Polymer wie in der Tabelle I angegeben	2,0 g
	2-(p-Butoxyphenyl)-4,6-bis-(trichloromethyl)-s-triazin	0,02 g
	Naphthochinon-1,2-diazid-4-sulfonatchlorid	0,03 g
10	Kristallviolett	0,01 g
	Oil Blue # 603 (erhältlich von der Firma Orient Chemical Industry Co., Ltd.)	0,015 g
	Ethylendichlorid	18 g
	2-Methoxyethylacetat	12 g

15 Diese lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten wurden jeweils mit Licht aus einer 2 kW-Metallhalogenidlampe, die in einem Abstand von 1 m angeordnet war, durch ein positives transparentes Original 40 s lang belichtet.

20 Die so belichteten lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten wurden jeweils unter den nachstehend angegebenen Bedingungen entwickelt. Im einzelnen wurden diese Proben jeweils entwickelt mit einem Entwickler (pH 10), der erhalten wurde durch Verdünnen der nachstehend angegebenen Entwickler-Vorratslösung 1 mit Wasser auf das 4fache, und dem Finisher FP-2, erhältlich von der Firma Fuji Photo Film Co., Ltd., die in eine automatische Entwicklungsvorrichtung Stablon 900NP, erhältlich von der Firma Fuji Photo Film Co., Ltd., eingefüllt wurden, bei einer Entwicklungstemperatur von 30°C für eine Entwicklungszeit von 30 s.

Entwickler-Vorratslösung 1

	Natriumcarbonatmonohydrat	6 g
	Natriumhydrogencarbonat	3 g
30	Ethylendiamintetraessigsäure	2 g
	Natriumdodecylbenzolsulfonat	1 g
	Wasser	100 g

35 Die so entwickelten lichtempfindlichen lithographischen Platten wurden dann geprüft, um zu sehen, ob ein Bild erhalten worden war.

40 Die Bilderzeugungseigenschaften der lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten, auf denen die lichtempfindliche Schicht unentwickelt geblieben war, wurden als "schlecht" (Unterentwicklung) bewertet. Die Bilderzeugungseigenschaften der lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten, auf denen die lichtempfindliche Schicht vollständig aufgelöst worden war, wurden als "schlecht" (Überentwicklung) bewertet. Die Bilderzeugungseigenschaften der lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten, auf denen ein positives Bild erhalten worden war, wurden als "gut" bewertet. Die Bilderzeugungseigenschaften zwischen "gut" und "schlecht" wurden als "ausreichend" bezeichnet.

45 Um den Bereich der optimalen Entwicklungsbedingungen (Entwicklungszeit-Toleranz) zu bestimmen, wurde die Änderung des Farbtönwiedergebervermögens ab der Entwicklung nach dem Eintauchen in den obengenannten Entwickler für 12 s bis zu demjenigen nach dem Eintauchen in den gleichen Entwickler für 2 min bestimmt. Diejenigen, bei denen eine geringe oder keine Änderung auftrat, wurden als "gut" bewertet. Diejenigen, bei denen eine starke Änderung auftrat, wurden als "schlecht" bewertet. Diejenigen, bei denen eine Änderung zwischen den beiden Extremen auftrat, wurden als "ausreichend" bewertet.

50 Zur Bestimmung der Auskopiereigenschaften nach der Belichtung wurden die optischen Dichten der belichteten und unbelichteten Flächen mit einem MacBeth-Reflexions-Densitometer bestimmt. Je größer die Differenz (ΔD) zwischen der optischen Dichte der belichteten Fläche und derjenigen der unbelichteten Fläche ist, um so lebhafter (heller) ist das durch die Belichtung erhaltene Bild.

Die Druckeigenschaften nach der Einbrennbehandlung wurden wie folgt bewertet.

55 Nach dem Entwickeln wurde die bedruckte Oberfläche mit einem Einbrenn-Konditionierungsmittel BC-3, erhältlich von der Firma Fuji Photo Film Co., Ltd., abgewischt und dann mit einer Einbrenn-Einrichtung BP-1300, erhältlich von der Firma Fuji Photo Film Co., Ltd., 3 min lang bei 200°C behandelt. Die behandelte bedruckte Oberfläche wurde mit einer Lösung weiter behandelt, die durch Verdünnen von Gum GU-7, erhältlich von der Firma Fuji Photo Film Co., Ltd., mit Wasser auf das Zweifache erhalten worden war. Nach einem Tag wurde die Druckplatte auf einer Hidel KOR-D-Druckmaschine montiert, erhältlich von der Firma Heidelberger Druckmaschinen Aktiengesellschaft.

Die verwendeten Polymeren und die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle I angegeben.

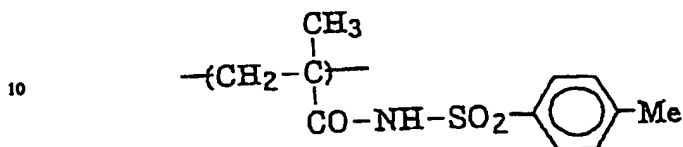
Die Polymeren Nr. C-1 bis C-8 sind Verbindungen, die außerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung liegen und sie sind in JP-A-63-226641 beschrieben.

Tabelle I

Beispiel Nr.	Polymer Nr.	Bilderzeugungs- Eigenschaften	Entwicklungs- zeit-Toleranz	Auskopier- Eigenschaften (AD)	Anzahl der bedruckbaren Blätter nach der Einbrenn- behandlung
Beispiel 1	Polymer Nr. 1	gut	gut	0.19	350 000
Beispiel 2	Polymer Nr. 4	gut	gut	0.11	280 000
Beispiel 3	Polymer Nr. 9	gut	zwischen gut und ausreichend	0.12	310 000
Vergleichs- Beispiel 1	Copolymer von Methyl- methacrylat und Meth- acrylsäure (Molverhält- nis 8:2)	schlecht (Überant- wicklung)	-	-	-
Vergleichs- Beispiel 2	Polyhydroxystyrol	ausreichend	ausreichend	-	-
Vergleichs- Beispiel 3	m-Kresol-Novolak- harz	schlecht (Unterent- wicklung)	-	0.11	-
Vergleichs- Beispiel 4	Polymer Nr. C-1	zwischen gut und ausreichend	zwischen gut und ausreichend	0.06	180 000
Vergleichs- Beispiel 5	Polymer Nr. C-2	ausreichend	zwischen gut und ausreichend	0.04	200 000

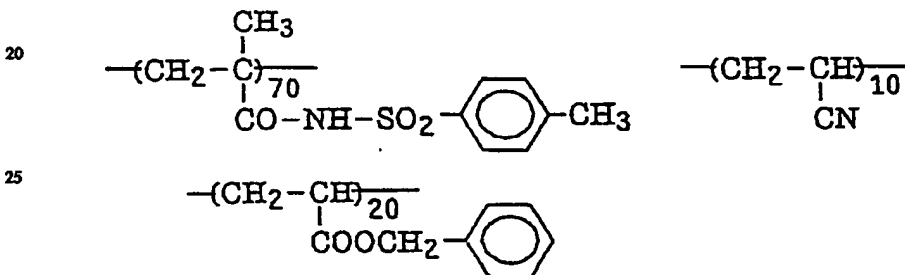
Die Tabelle I zeigt, daß die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen ausgezeichnete Eigenschaften aufweisen.

5 Nr. C-1



15

Nr. C-2



30

Beispiele 4 bis 6, Vergleichsbeispiele 6 bis 10

Eine 0,24 mm dicke JIS-A-1050-Aluminiumplatte wurde mit einer ersten rotierenden Nylonbürste mit einer
Haarlänge von 100 mm, einem Haardurchmesser von 0,95 mm und einer Haardichte von 70/cm² sowie mit einer
zweiten rotierenden Nylonbürste mit einer Haarlänge von 80 mm, einem Haardurchmesser von 0,295 mm und
einer Haardichte von 670/cm² bei 250 UpM mit einer wäßrigen Bimssteinsuspension mit einem durchschnittli-
chen Korndurchmesser von 21 µm, die auf die Oberfläche derselben aufgebracht wurde, aufgerauht. Danach
wurde die Aluminiumplatte mit Wasser gründlich gewaschen. Die so aufgerauhte Aluminiumplatte wurde dann
in eine 10%ige wäßrige Natriumhydroxidlösung mit einer Temperatur von 60°C 25 s lang eingetaucht, so daß sie
geätzt wurde. Die so geätzte Aluminiumplatte wurde unter laufendem Wasser gewaschen, mit 20%iger Salpe-
tersäure neutralisiert und gewaschen und dann mit Wasser gewaschen. Die so geätzte Aluminiumplatte wurde
dann elektrolytisch aufgerauht mit einem sinusförmigen Wechselstrom in einer 1%igen wäßrigen Salpetersäure-
lösung bei einer Anoden-Strommenge von 160 Coulomb/dm² unter der Bedingung $V_a = 12,7$ V. Die durch-
schnittliche Oberflächenrauheit der Aluminiumplatte wurde bestimmt. Das Ergebnis war 0,79 µm (Ra). Danach
wurde die Aluminiumplatte in eine 1%ige wäßrige Natriumhydroxidlösung bei einer Temperatur von 40°C 30 s
lang eingetaucht. Die Aluminiumplatte wurde in eine 30%ige wäßrige Schwefelsäurelösung bei einer Tempera-
tur von 60°C 40 s lang eingetaucht, um sie von Schmutz zu befreien, und dann wurde sie in einer 20%igen
wäßrigen Schwefelsäurelösung bei einer Stromdichte von 2 A/dm² anodisiert, wobei man eine anodisierte
Schicht in einer Menge von 1,6 g/m² erhielt.

Danach wurde die Aluminiumplatte in eine 2,5%ige wäßrige Natriumsilicatlösung bei einer Temperatur von
40°C 1 min lang eingetaucht und dann getrocknet. Auf die Oberfläche der Aluminiumplatte wurde auf die gleiche
Weise wie in den Beispielen 1 bis 3 eine Lösung für eine Zwischenschicht (Haftschicht) (A) aufgebracht zur
Herstellung des Trägers (II).

Auf den Träger (II) wurde dann die lichtempfindliche Beschichtungslösung (A) auf die gleiche Weise wie in den
Beispielen 1 bis 3 aufgebracht. Die beschichteten Materialien wurden dann getrocknet, wobei man positiv
arbeitende lichtempfindliche lithographische Druckplatten erhielt.

Diese lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten wurden jeweils mit Licht aus einer 2 kW-Metallhalo-
genidlampe, die in einem Abstand von 1 m davon angeordnet war, durch ein positives transparentes Original
hindurch 40 s lang belichtet.

Diese so belichteten lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten wurden jeweils unter den folgenden
Bedingungen entwickelt. Im einzelnen wurden diese Proben jeweils entwickelt mit einem Entwickler (pH 10,5),
der erhalten worden war durch Verdünnen der nachstehend angegebenen Entwickler-Vorratslösung 2 auf das
4fache und dem Finisher FP-2, erhältlich von der Firma Fuji Photo Film Co., Ltd., die in eine automatische
Entwicklungsvorrichtung Stablon 900NP, erhältlich von der Firma Fuji Photo Film Co., Ltd., eingefüllt wurden.
Die Entwicklung wurde 12 s lang bei einer Temperatur von 30°C 12 s lang durchgeführt.

Entwickler-Vorratslösung 2

Natriumcarbonatmonohydrat	9 g	
Natriumhydrogencarbonat	1,5 g	
Diethylentriaminpentaessigsäure	2 g	5
Natriummetanitrobenzolsulfonat	1 g	
Wasser	100 g	

Diese Proben wurden jeweils auf die gleiche Weise wie in den Beispielen 1 bis 3 daraufhin bewertet, ob ein Bild darauf erhalten worden war oder nicht. 10

Der Bereich der optimalen Entwicklungsbedingungen (Entwicklungszeit-Toleranz, Auskopier-Eigenschaften und Druckeigenschaften nach der Einbrennbehandlung) wurden auf die gleiche Weise wie in den Beispielen 1 bis 3 bewertet. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle II angegeben. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

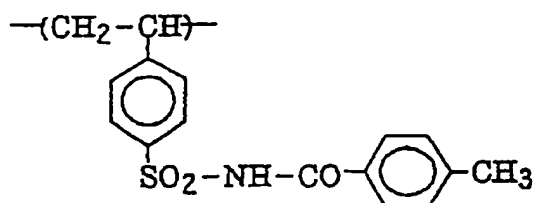
Tabelle II

Beispiel Nr.	Polymer Nr.	Bilderzeugungs- Eigenschaften	Entwicklungs- zeit-Toleranz	Auskopier- Eigenschaften (ΔD)	Anzahl der bedruckbaren Blätter nach der Einbrenn- behandlung
Beispiel 4	Polymer Nr. 2	gut	gut	0.18	330 000
Beispiel 5	Polymer Nr. 5	gut	gut	0.12	270 000
Beispiel 6	Polymer Nr. 8	gut	gut	0.11	290 000
Vergleichs- Beispiel 6	Copolymer von Benzyl- methacrylat und Acrylsäure (Molverhält- nis 6:4)	ausreichend	schlecht	-	-
Vergleichs- Beispiel 7	Poly(m-bromo-p- hydroxytyrol)	ausreichend	zwischen ausrei- chend und schlecht	-	-
Vergleichs- Beispiel 8	Phenol-Novolak- harz	ausreichend (unterent- wicklung)	-	0.11	-
Vergleichs- Beispiel 9	Polymer Nr. C-3	zwischen gut und ausreichend	gut	0.05	180 000
Vergleichs- Beispiel 10	Polymer Nr. C-4	zwischen gut und ausreichend	zwischen gut und ausreichend	0.04	220 000

Die Tabelle II zeigt, daß die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen ausgezeichnete Eigenschaften aufweisen.

Nr. C-3

5

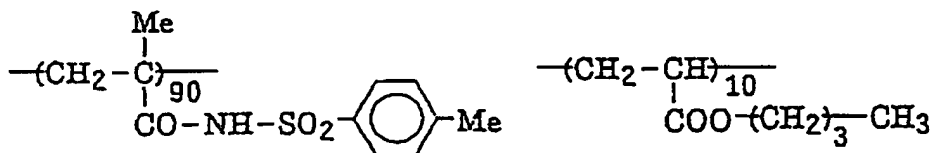


10

15

Nr. C-4

20



25

Beispiele 7 bis 9, Vergleichsbeispiele 11 bis 15

Eine Aluminiumplatte wurde auf die gleiche Weise behandelt wie in den Beispielen 1 bis 4 zur Herstellung des Substrats (II). Auf das Substrat (II) wurde dann eine lichtempfindliche Lösung (B) mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung unter Verwendung einer Schleuderbeschichtungseinrichtung aufgebracht. Das beschichtete Material wurde dann bei einer Temperatur von 100°C 1 min lang getrocknet, wobei man eine positiv arbeitende lichtempfindliche lithographische Druckplatte erhielt. Das Beschichtungsgewicht in der getrockneten Form betrug etwa 1,7 g/cm².

35

Lichtempfindliche Lösung (B)

Produkt der Veresterungsreaktion von 1,2-Diazanaphthochinon-5-sulfonylchlorid mit Pyrogallolacetonharz (in Beispiel 1 des US-Patents 3 635 709 beschrieben)	0,45 g	40
Polymer wie in Tabelle III angegeben	1,2 g	
Naphthochinondiazid-1,2-diazid-4-sulfonatchlorid	0,01 g	
Tetrahydrophthalsäureanhydrid	0,02 g	
Benzoesäure	0,02 g	45
Pyrogallol	0,05 g	
4-[p-N,N-Bis(ethoxycarbonylmethyl)-aminophenyl]-2,6-bis(trichloromethyl)-s-triazin (nachstehend als "Triazin A" bezeichnet)	0,005 g	
N-(1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonyloxy)cyclohexan-1,2-dicarboxylatimid	0,01 g	
Farbstoff, der erhalten wurde durch Umwandlung des gepaarten Anions in Victoria Pure Blue BOH (erhältlich von der Firma Hodogaya Chemical Co., Ltd.) in 1-Naphthalinsulfonsäure	0,045 g	50
Megafac F-177 (fluoriertes oberflächenaktives Agens, erhältlich von der Firma Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)	0,015 g	
Methylethylketon	25 g	
Propylenglycolmonomethyläther	10 g	55

Diese lichtempfindlichen photographischen Druckplatten wurden jeweils in einem Vakuumdruckrahmen mit Licht aus einer 3 kW-Metallhalogenidlampe, die in einem Abstand von 1 m davon angeordnet war, durch einen transparenten positiven Film hindurch 1 min lang belichtet und dann mit einer 3,5%igen wäßrigen Natriumsilicatlösung (pH 12,4), die SiO₂/Na₂O (Molverhältnis: 2,0) enthielt, bei einer Temperatur von 30°C 12 s lang entwickelt.

60

Diese Proben wurden dann jeweils auf die gleiche Weise wie in den Beispielen 1 bis 3 angegeben daraufhin bewertet, ob ein Bild darauf erzeugt worden war oder nicht.

Der Bereich der optimalen Entwicklungsbedingungen (Entwicklungszeit-Toleranz, Auskopier-Eigenschaften und Druckeigenschaften nach der Einbrennbehandlung) wurde auf die gleiche Weise wie in den Beispielen 1 bis 3 bewertet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III angegeben.

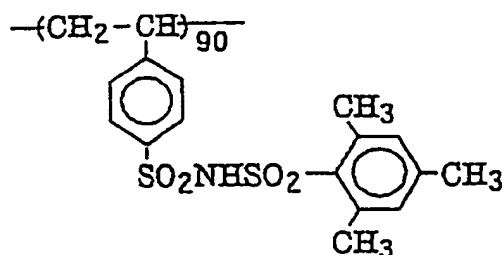
65

Tabelle III

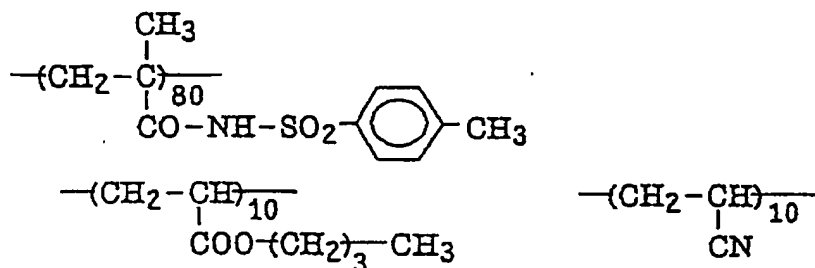
Beispiel Nr.	Polymer Nr.	Bilderzeugungs- Eigenschaften	Entwicklungs- zeit-Toleranz	Auskopier- Eigenschaften (AD)	Anzahl der bedruckbaren Blätter nach der Einbrenn- behandlung
Beispiel 7	Polymer Nr. 3	gut	gut	0.20	360 000
Beispiel 8	Polymer Nr. 6	gut	gut	0.11	190 000
Beispiel 9	Polymer Nr. 10	gut	zwischen gut und ausreichend	0.14	320 000
Vergleichs- Beispiel 11	Copolymer von Ethyl- acrylat und Meth- acrylsäure (Molverhält- nis 7:3)	ausreichend	schlecht	-	-
Vergleichs- Beispiel 12	Poly(2,4- dihydroxystyrol)	zwischen gut und ausreichend	ausreichend	-	-
Vergleichs- Beispiel 13	Brenzkatechin- Novolakharz	ausreichend	schlecht	-	-
Vergleichs- Beispiel 14	Polymer Nr. C-5	gut	gut	0.05	120 000
Vergleichs- Beispiel 15	Polymer Nr. C-6	zwischen gut und ausreichend	zwischen gut und ausreichend	0.06	180 000

Die Tabelle III zeigt, daß die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen ausgezeichnete Eigenschaften aufweisen.

Nr. C-5



Nr. C-6



Beispiele 10 bis 12, Vergleichsbeispiele 16 bis 20

Eine Aluminiumplatte wurde auf die gleiche Weise wie in den Beispielen 1 bis 3 behandelt zur Herstellung eines Trägers (I). Auf den Träger (I) wurde dann die lichtempfindliche Lösung (B) in der gleichen Weise wie in den Beispielen 7 bis 9 in Form einer Schicht aufgebracht (die Arten der Polymeren wurden geändert, wie in der Tabelle IV angegeben). Das beschichtete Material wurde dann getrocknet, wobei man positiv arbeitende lichtempfindliche lithographische Druckplatten erhielt. Das Beschichtungsgewicht in der getrockneten Form betrug 2,0 mg/m².

Diese lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten wurden jeweils mit Licht aus einer 2 kW-Metallhalogenidlampe, die in einem Abstand von 1 m davon angeordnet war, durch ein positives transparentes Original hindurch 40 s lang belichtet.

Diese so belichteten lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten wurden dann jeweils unter den folgenden Bedingungen entwickelt. Im einzelnen wurden diese Proben jeweils entwickelt mit einem Entwickler (pH 10), der erhalten wurde durch Verdünnen der nachstehend angegebenen Entwickler-Vorratslösung 3 auf das 2fache und dem Finisher FP-2, erhältlich von der Firma Fuji Photo Film Co., Ltd., die in eine automatische Entwicklungsvorrichtung Stablon 900NP, erhältlich von der Firma Fuji Photo Film Co., Ltd., eingefüllt wurden. Die Entwicklung wurde 12 s lang bei einer Temperatur von 30°C durchgeführt.

Entwickler-Vorratslösung 3

Benzylalkohol	10 g
Triethanolamin	10 g
Natriumisopropyl-naphthalinsulfonat	10 g
Wasser	500 g

Diese Proben wurden auf die gleiche Weise wie in den Beispielen 1 bis 3 daraufhin bewertet, ob darauf ein Bild erzeugt werden kann oder nicht.

Zur Bestimmung des Bereiches der optimalen Entwicklungsbedingungen (Entwicklungskonzentrations-Toleranz) wurden die Änderung des Farbtönwiedergabevermögens ab der Entwicklung mit einem Entwickler, der erhalten worden war durch Verdünnen der obengenannten Entwickler-Vorratslösung 3 mit Wasser auf das 1 1/2fache, bis zu demjenigen mit einem Entwickler, der erhalten worden war durch Verdünnen der obengenannten Vorrats-Entwicklerlösung 3 mit Wasser auf das 2fache, bestimmt. Diejenigen, die eine geringe oder keine Änderung ergaben, wurden als "gut" bewertet, diejenigen, die eine starke Änderung ergaben, wurden als "schlecht" bewertet. Diejenigen, die eine Änderung zwischen den beiden Extremen ergaben, wurden als "ausreichend" bewertet.

Die Auskopier-Eigenschaften und die Druckeigenschaften nach der Einbrennbehandlung wurden auf die

gleiche Weise wie in den Beispielen 1 bis 3 bewertet.
Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle IV angegeben.

5

•

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

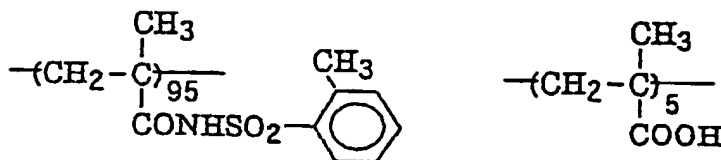
65

Tabelle IV

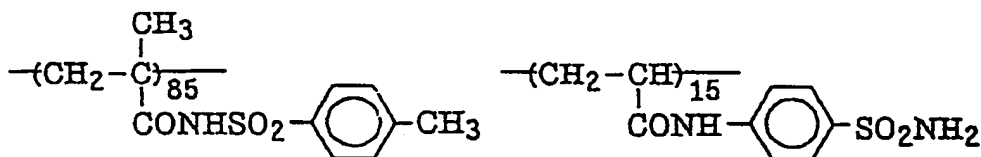
Beispiel Nr.	Polymer Nr.	Bilderzeugungs- Eigenschaften	Entwicklungs- konzentrations- Toleranz	Auskopier- Eigenschaften (AD)	Anzahl der bedruckbaren Blätter nach der Einbrenn- behandlung
Beispiel 10	Polymer Nr. 7	gut	gut	0.14	320 000
Beispiel 11	Polymer Nr. 11	gut	gut	0.12	270 000
Beispiel 12	Polymer Nr. 12	gut	gut	0.12	310 000
Vergleichs- Beispiel 16	Copolymer von Hydroxy- phenylmethacrylamid	ausreichend	zwischen ausrei- chend und schlecht	-	-
Vergleichs- Beispiel 17	Poly(orthochloro- hydroxystyrol)	ausreichend	ausreichend	-	-
Vergleichs- Beispiel 18	Pyrogallol- Novolakharz	schlecht (Über- entwicklung)	-	-	-
Vergleichs- Beispiel 19	Polymer Nr. C-7	gut	ausreichend	0.06	170 000
Vergleichs- Beispiel 20	Polymer Nr. C-8	zwischen gut und ausreichend	zwischen gut und ausreichend	0.07	190 000

Die Tabelle IV zeigt, daß die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen ausgezeichnete Eigenschaften aufweisen.

Nr. C-7



Nr. C-8



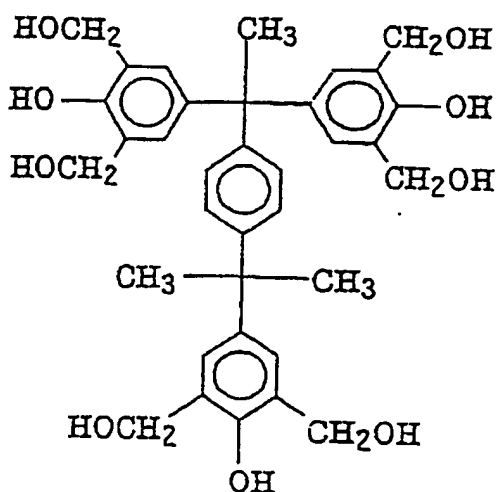
Beispiele 13 und 14, Vergleichsbeispiele 23 und 24

Eine Aluminiumplatte wurde auf die gleiche Weise wie in den Beispielen 4 bis 6 behandelt zur Herstellung eines Substrats (II). Auf das Substrat (II) wurde dann die lichtempfindliche Lösung (C) mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung unter Verwendung einer Schleuderbeschichtungseinrichtung aufgebracht. Das beschichtete Material wurde dann bei einer Temperatur von 100°C 1 min lang getrocknet, wobei man eine positiv arbeitende lichtempfindliche lithographische Druckplatte erhielt. Das Beschichtungsgewicht in der getrockneten Form betrug etwa 1,8 g/cm².

Lichtempfindliche Lösung (C)

Produkt der Veresterungsreaktion von 1,2-Diazanaphthochinon-5-sulfonylchlorid mit Pyrogallolacetonharz (beschrieben in Beispiel 1 des US-Patents 3 635 709)	0,45 g
Polymer, wie in Tabelle V angegeben	1,2 g
Wärmevernetzungsmittel D1 (die im Synthesebeispiel 1 der japanischen Patentanmeldung Nr. 4-303515 beschriebene Verbindung)	wie in d. Tabelle V angegeben
Naphthochinondiazid-1,2-diazid-4-sulfonatchlorid	0,01 g
Tetrahydrophthalsäureanhydrid	0,02 g
Benzoessäure	0,02 g
Pyrogallol	0,05 g
4-[p-N,N-Bis(ethoxycarbonylmethyl)aminophenyl]-2,6-bis(trichloromethyl)s-triazin (nachstehend als "Triazin A" bezeichnet)	0,01 g
N-(1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonyloxy)cyclohexan-1,2-dicarboxylatimid	0,01 g
Farbstoff, der erhalten wurde durch Umwandlung des gepaarten Anions in Victoria Pure Blue BOH (erhältlich von der Firma Hodogaya Chemical Co., Ltd.) in 1-Naphthalinsulfonsäure	0,045 g
Megafac F-177 (fluoriertes oberflächenaktives Agens, erhältlich von der Firma Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)	0,015 g
Methylethylketon	25 g
Propylenglycolmonomethyläther	10 g

Wärmevernetzungsmittel D-1



Diese lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten wurden jeweils in einem Vakuumdruckrahmen mit Licht aus einer 3 kW-Metallhalogenid-Lampe, die in einem Abstand von 1 m davon angeordnet war, durch einen transparenten positiven Film hindurch 1 min lang belichtet und dann entwickelt, wobei man ein positives Bild erhielt auf die gleiche Weise wie in den Beispielen 1 bis 3. Danach wurde die Einbrennbehandlung auf die gleiche Weise wie in den Beispielen 1 bis 3 durchgeführt und die Druckplatte wurde auf einer Offset-Druckmaschine befestigt, um die Druckkapazität zu bestimmen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle V angegeben. Die Ergebnisse der Beispiele 1 und 2, die kein Wärmevernetzungsmittel D-1 enthielten, sind ebenfalls in der Tabelle V angegeben.

Tabelle V

Beispiel Nr.	Polymer Nr.	zugegebene Menge von D-1 (g)	Anzahl der bedruck- baren Blätter nach der Einbrennbehand- lung
Beispiel 13	Polymer Nr. 1	0.03	400 000
Beispiel 14	Polymer Nr. 4	0.03	310 000
Beispiel 1	Polymer Nr. 1	0	350 000
Beispiel 2	Polymer Nr. 4	0	280 000
Vergleichs- Beispiel 23	Polymer Nr. C-1	0.03	180 000
Vergleichs- Beispiel 24	Polymer Nr. C-1	0	180 000

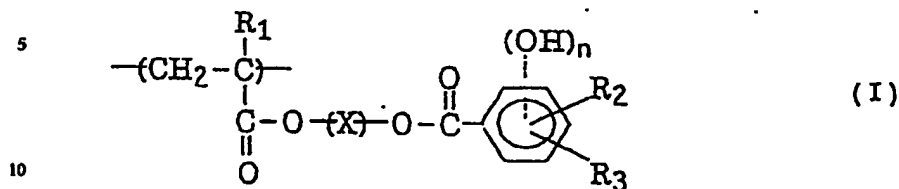
Die Tabelle V zeigt, daß die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen durch Zugabe eines Wärmevernetzungsmittels ein weiter verbessertes Einbrenn-Druckvermögen aufwiesen.

Wie in den vorstehenden Beispielen angegeben, weisen die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen eine ausgezeichnete Entwickelbarkeit und eine ausgezeichnete Entwicklungszeit-Toleranz für einen Entwickler mit einem pH-Wert von 12,5 oder weniger auf und besitzen ausgezeichnete Auskopier-Eigenschaften und eine ausgezeichnete Drucklebensdauer (Druckkapazität), wenn sie nach der Entwicklung erhitzt worden sind.

Patentansprüche

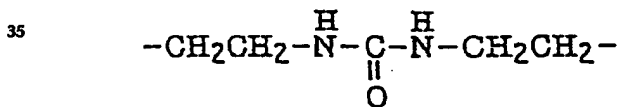
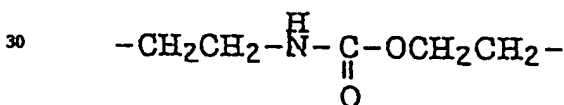
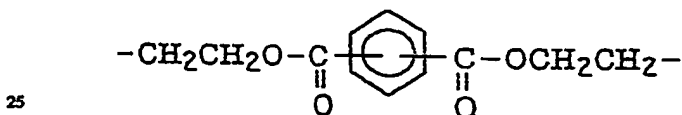
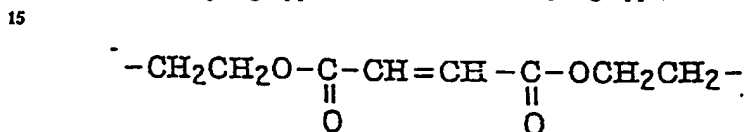
1. Lichtempfindliche lithographische Druckplatte, dadurch gekennzeichnet, daß sie umfaßt einen Träger, auf den eine lichtempfindliche Zusammensetzung aufgebracht ist, die eine hochmolekulare Verbindung mit einer Partialstruktur der nachstehend angegebenen Formel (I) enthält, bei der ein belichteter Abschnitt der lichtempfindlichen Zusammensetzung in einer wäßrigen Alkalilösung gelöst und damit entfernt wird und ein unbelichteter zurückbleibender Abschnitt der lichtempfindlichen Zusammensetzung eine Druckfarbe auf-

nehmender Abschnitt ist:



worin bedeuten:

X eine Alkylengruppe, eine substituierte Alkylengruppe,

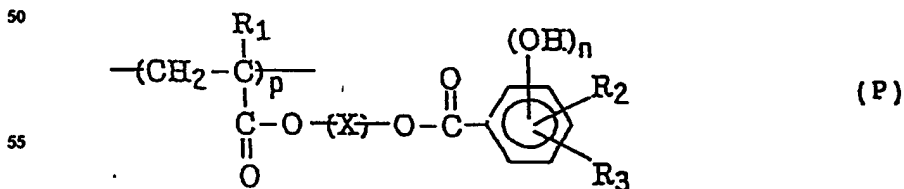


40 R_1 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe;

R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine aromatische Gruppe, eine substituierte aromatische Gruppe, $-\text{OR}_4$, $-\text{CO}-\text{OR}_5$, $-\text{CONHR}_6$, $-\text{COR}_7$ oder $-\text{CN}$, worin R_4 , R_5 , R_6 und R_7 jeweils unabhängig voneinander stehen für eine Alkylgruppe oder eine aromatische Gruppe oder worin R_2 und R_3 miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes; und

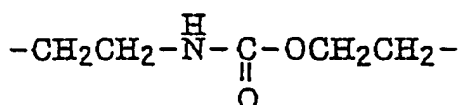
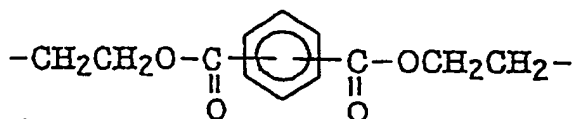
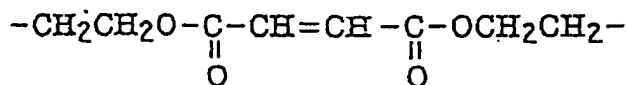
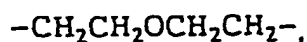
45 n die Zahl 2 oder 3.

2. Lichtempfindliche Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine hochmolekulare Verbindung mit einer wiederkehrenden Einheit der nachstehend angegeben Formel (P) enthält:

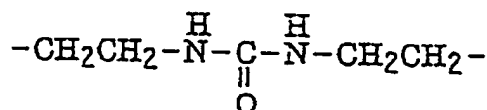


worin bedeuten:

X eine Alkylengruppe, eine substituierte Alkylengruppe,



oder



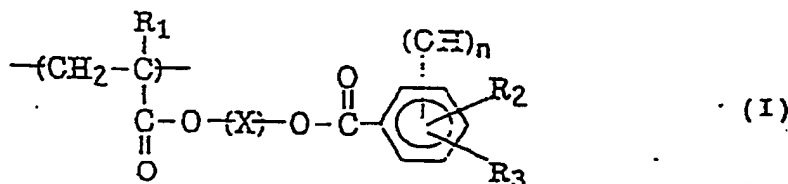
R_1 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe;

R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine aromatische Gruppe, eine substituierte aromatische Gruppe, $-\text{OR}_4$, $-\text{COOR}_5$, $-\text{CONHR}_6$, $-\text{COR}_7$ oder $-\text{CN}$, worin R_4 , R_5 , R_6 und R_7 jeweils unabhängig voneinander stehen für eine Alkylgruppe oder eine aromatische Gruppe oder worin R_2 und R_3 miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes;

n die Zahl 2 oder 3; und

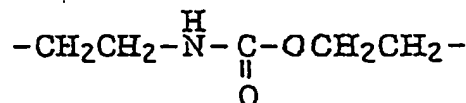
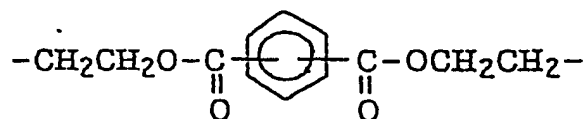
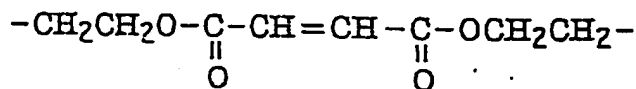
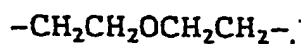
p eine ganze Zahl von 1 oder mehr.

3. Lichtempfindliche Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Copolymer mit einer Partialstruktur der nachstehend angegebenen Formel (I) und mindestens einer Partialstruktur, ausgewählt aus den folgenden Formeln (II), (III), (IV) und (V), als eine hochmolekulare Verbindung enthält:

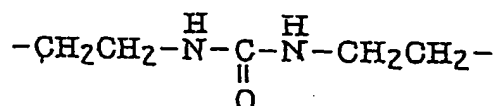


worin bedeuten:

X eine Alkylengruppe, eine substituierte Alkylengruppe,

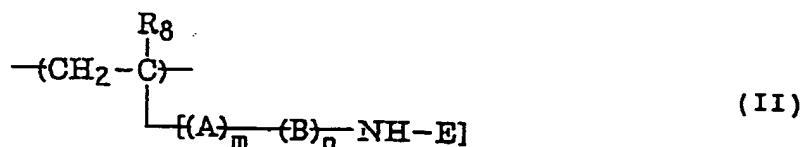


oder



R_1 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe;

R_2 und R_3 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine aromatische Gruppe, eine substituierte aromatische Gruppe, $-\text{OR}_4$, $-\text{CO}-\text{OR}_5$, $-\text{CONHR}_6$, $-\text{COR}_7$ oder $-\text{CN}$, worin R_4 , R_5 , R_6 und R_7 jeweils unabhängig voneinander stehen für eine Alkylgruppe oder eine aromatische Gruppe oder worin R_2 und R_3 miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes; und n die Zahl 2 oder 3;



worin bedeuten:

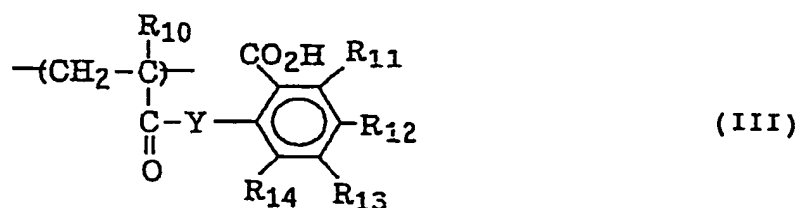
R_8 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe;

A eine Phenylengruppe oder eine substituierte Phenylengruppe;

B $-\text{CO}-$ oder $-\text{SO}_2-$;

E $-\text{CO}-\text{R}_9$ oder $-\text{SO}_2-\text{R}_9$, worin R_9 steht für eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine aromatische Gruppe oder eine substituierte aromatische Gruppe;

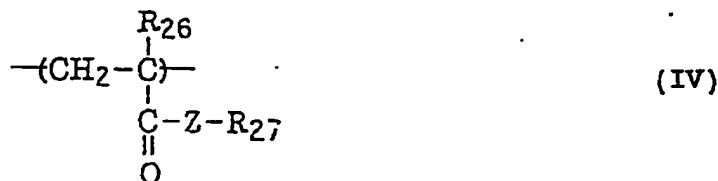
m und n jeweils unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1, mit der Maßgabe, daß dann, wenn einer der Indices m und n bedeutet 0, der andere nicht 0 ist;



worin bedeuten:

R_{10} ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe;

Y ein Sauerstoffatom, —NH— oder —N(R₁₅)—, worin R₁₅ für eine Alkylgruppe steht;
 R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine substituierte Arylgruppe, —OR₁₆, —OCO—R₁₇, —NHCO—R₁₈, —NHCONHR₁₉, —OCONH—R₂₀, —COOR₂₁, —CONHR₂₂, —COR₂₃, —CONR₂₄R₂₅, —CN oder —CHO, worin R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄ und R₂₅ jeweils unabhängig voneinander stehen für eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe oder worin zwei der Reste R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ eine andere Gruppe als ein Wasserstoffatom bedeutet;



worin bedeuten:

R₂₆ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe;

R₂₇ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine aromatische Gruppe, eine substituierte aromatische Gruppe oder eine Aralkylgruppe; und

Z ein Sauerstoffatom oder —NH—;



worin bedeuten:

R₂₈ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe; und

R₂₉ eine aromatische Gruppe, —CN oder —CHO.

4. Lichtempfindliche Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Copolymer mit einer Partialstruktur der Formel (I), mit einer Partialstruktur der Formel (II) und mit mindestens einer Partialstruktur, ausgewählt aus den Formeln (III), (IV) und (V), als hochmolekulare Verbindung enthält.

- L rs it -